











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1850.

ZWEITER BAND.

Mit drei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

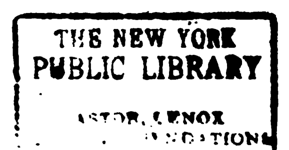
DER HERREN

v. BÄRENSPRUNG, ENGELMANN, FRESENIUS, v. GORUP-BESANEZ, HEIDEPRIEM, HERMANN, JOHN, v. KOBELL, LÖWIG, NAUMANN, OSANN, SCHARLING, J. SCHEERER, TH. SCHEERER, SCHNEIDER, SCHWEIZER.

Mit drei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und Sechstes Heft.

Seite

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber das Leuchten des Phosphors.

Von

R. F. Marchand.

Vorgetragen in der Königl. Sächs Gesellschaft der Wissenschaften, den 22. Dec. 1849.

Ueber die Ursachen des Leuchtens des Phosphors herrschten lange Zeit zwei entschieden gegenüberstehende Ansichten; entweder schrieb man die Erscheinung einer Oxydation des Dampfes desselben zu, oder man erklärte sie als eine Folge der Verdampfung und einer dadurch bewirkten Molecularveränderung. Diese Ansicht ist es, welche Berzelius ausgesprochen hat*), und der sich ein grosser Theil der Chemiker anschliesst. Die erstere, dass das Leuchten nur die Folge der Oxydation sei, wird gleichfalls von einer grossen Anzahl von Gelehrten gehegt; vorzugsweise ist es Fischer in Breslau, welcher zuletzt Versuche angestellt hat, dass die Ursache des Leuchtens stets durch Einwirkung von Sauerstoff, also eine geringe Verbrennung herbeigeführt werde**).

Fischer fand namentlich, dass der Phosphor im Torricellischen Vacuum nicht leuchte, selbst nicht, wenn er darin bis zum Kochen erhitzt werde, dass er in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul, Cyangas leuchte, wogegen schweflige Säure und Stickoxyd das Leuchten verhinderten. Diess Leuchten verschwand, wenigstens im Wasserstoffgase, wenn in diesem einige Kaliumkugeln, sorgfältig von Steinöl befreit,

*) Lehrbuch Aufl. 5. B. 1, 195.

**) Dies. Journal XXXV, 342. XXXIX, 48.

aufbewahrt worden waren, so dass eine jede Spur von Sauerstoff fortgenommen sein musste. Fischer ist daher der Meinung, dass jene Gasarten nur in Folge eines geringen Sauerstoffgehaltes geleuchtet haben können, und wenn sie das Leuchten ohne Einmengung von Sauerstoff unterhalten haben sollten, diess nur einer Ungenauigkeit im Versuche zugeschrieben werden müsse.

Zu diesen beiden Ansichten gesellte sich neuerlich eine dritte, welche namentlich von Schoenbein ausging, der das Leuchten des Phosphors mit der Bildung des Ozons in Zusammenhang zu bringen suchte. Schoenbein giebt an, dass der Phosphor in reinem feuchtem oder trocknem Sauerstoffgase weder leuchte, noch Ozon bilde; dass alle Stoffe, die das Ozon zerlegten, oder sich mit ihm vereinigten, auch das Leuchten hinderten; er schreibt endlich das Leuchten nicht sowohl dem Einfluss der Luft, als dem des Ozons, das sich durch Berührung der Luft mit Sauerstoff bildet, zu*).

Die Versuche über die Gasarten und Substanzen, in denen das Leuchten stattfindet und welche dasselbe verhindern, sind mit grosser Sorgfalt von Graham ausgeführt worden**), so dass es unnütz gewesen wäre, sie zu wiederholen, oder die wiederholten anzuführen, diese und die übrigen, welche diesen Gegenstand betreffen, sind mit gewohnter Vollständigkeit in Gmelin's Lehrbuch gesammelt; sie können daher hier übergangen werden.

Die Versuche, welche ich selbst angestellt habe, führten mich zu einem Resultate, welches sowohl der Ansicht Fischer's wie der Schoenbein's entgegen war, und die von Berzelius zu bestätigen scheint; sie erklären zugleich die Ursache des Irrthums der genannten beiden Chemiker. Ich habe gefunden, dass der Phosphor in allen Gasarten leuchtet; ebenso in allen Dämpfen, und dass diess nur dann nicht geschieht, wenn sich die Stoffe, welche die Atmosphäre bilden, oder derselben beigemischt sind, chemisch mit dem Phosphor vereinigen. In manchen Gasen kann die Temperatur sehr niedrig sein, in manchen Dämpfen muss sie den Siedepunkt des Phosphors erreichen.

Das Leuchten entsteht durch Verdampfung des Phosphors

---

*) U. A. Journ. XXXVII, 247.

**) *Schweigger*'s Journ. LVII, 230.

und eine wahrscheinlich dabei stattfindende oder vorangehende Molecularveränderung; es ist verschieden von dem Leuchten bei der Oxydation, und beide können getrennt von einander hervorgerufen werden. Das Leuchten dauert so lange fort, als der Phosphor noch in geringster Menge verdampfen kann, und bei so niedriger Temperatur, bis er alle Tension verloren hat oder auf ein Minimum reducirt hat. Es hört auf, wenn er sich mit einer Decke überzogen hat, durch welche die Verdampfung gehindert wird.

Die Tension ist bei — 15° noch nicht so gering, dass durch diese niedrige Temperatur das Leuchten gehindert würde, obwohl sie fast schon unmessbar ist.

Unter allen Stoffen die ich untersucht habe, ist keiner, welcher diese Erscheinung in völliger Analogie mit dem Phosphor zeigte.

Aus einem Wasserstoffentbindungs-Apparat, welcher die Einrichtung einer kolossalen Doebereiner'schen Feuermaschine hat, wurde einige Wochen lang Wasserstoffgas entwickelt, bis man vollkommen sicher war, dass alle atmosphärische Luft daraus verdrängt sei. Ueber Quecksilber aufgefangen und mit Volta'schem Knallgas gemengt, zeigte es bei der Detonation nicht die geringste Raumverminderung. Das Gas wurde, um jeden zufällig etwa eintretenden Sauerstoff vollkommen auszuschliessen, durch eine lange, mit Platinschwamm gefüllte, an einer Stelle bis zum Glühen erhitzte Röhre geleitet, und sodann durch eine lange, mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Glasröhre. Dieses so ausströmende, trockne Wasserstoffgas wurde zu allen Wasserstoffversuchen benutzt.

Die Verschiedenheit in der Art und Weise, die Versuche anzustellen, welche ich befolgte von der, welche wahrscheinlich die meisten andern Personen anwendeten, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigten, ist ohne Zweifel die Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten. Ich untersuchte das Verhalten des Phosphors in den verschiedenen Gasarten, nicht indem ich denselben in zugeschlossene, mit jenen Gasen gefüllte Flaschen brachte, sondern indem ich ihn im Gasstrom beobachtete.

Das reine und trockne völlig, sauerstofffreie Wasserstoffgas wurde durch eine Glasröhre geleitet, welche an dem vorderen Ende in *eine feine Spitze ausgezogen* war, in der sich ein

sorgfältig abgetrocknetes Stück Phosphor befand. Im Dunkeln leuchtete das Stück Phosphor nicht allein an seiner Oberfläche, sondern es entwickelte auch eine leuchtende Atmosphäre, welche mit dem Wasserstoffgase eine lange Strecke fortgeführt wurde. Der Versuch, welcher über acht Tage lang ununterbrochen fortgesetzt wurde, erlitt während dieser Zeit nicht die geringste Veränderung. Das Phosphorstück, vor dem Lichte geschützt, behielt während dieser ganzen Zeit seine glasartige Beschaffenheit bei.

Ein Papierstreifen, mit Jodkaliumkleister bestrichen, in den vordern Theil der Glasröhre gebracht, änderte seine Farblosigkeit während der ganzen Zeit, dass er sich darin befand, nicht im Geringsten, obwohl der Wasserstoff, wenn er beim Austreten aus der Röhre entzündet wurde, in der Flamme einen schönen grünen Kegel zeigte, der durch die fortgeführten Phosphordämpfe verursacht wurde. Es fand also trotz des Leuchtens keine Ozonbildung statt.

Als der Strom plötzlich verstärkt wurde, vermehrte sich der Glanz an dem Phosphorstück; sogleich wurde die leuchtende Dampfwolke fortgeweht, sie durchstrich die ganze Glasröhre und trat sichtbar aus der Spitze hervor, während das Innere der Glasröhre so lange dunkel blieb, bis der Gasstrom wieder geschwächt wurde.

Diese Erscheinung ist schwer zu erklären; sie beruht offenbar darauf, dass zum Eintreten des Leuchtens eine gewisse Anhäufung des Dampfes nothwendig ist; man könnte vermuthen, der starke Gasstrom vermehre die Verdampfung und bringe dadurch eine oberflächliche Abkühlung hervor, so dass das Leuchten in Folge der niedern Temperatur aufhöre; indessen fand ich, dass selbst die Einwirkung einer ganz ausserordentlich niedrigen Temperatur nicht im Stande war, das Leuchten zu verhindern. Diese Beobachtung, die fast allen früheren Angaben widerstreitet, kann auf die einfachste Art gemacht werden. Der Phosphor wird auf den Boden einer U förmigen Röhre gelegt, und diese in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz getaucht. Die Temperatur sank auf — 22° C. Durch die Röhre wurde der Wasserstoffstrom geleitet. Es war bei dieser Temperatur kein *Leuchten* des Phosphors zu bemerken; es konnte diess erst wie-

der wahrgenommen werden, als die Temperatur auf — 15° C. gestiegen war; jetzt leuchtete der Phosphor sehr deutlich stundenlang bei dieser Temperatur im Wasserstoffstrome, obwohl mit geringer Intensität und ohne eine Dampfwolke zu bilden, wenigstens keine solche, die so deutlich hätte wahrgenommen werden können, als wie zuvor. Wurde der Strom jetzt verstärkt so wurde der wärmere, aus der Kältemischung herausragende Theil der Glasröhre leuchtend, das Phosphorstück selbst erlosch und zwar bei einer geringeren Stromstärke als bei der gewöhnlichen Temperatur von + 15 bis + 18° C. Würde das offene Ende des Uförmigen Rohres verschlossen, so sank die leuchtende Wolke in den kalten Theil scheinbar hinab, das Phosphorstück selbst wurde leuchtend, und blieb es lange Zeit. Wahrscheinlich ist die Temperatur von — 15° C. noch nicht die niedrigste, bei welcher der Phosphor namentlich im schwachen Gasstrom zu leuchten vermag.

Ganz dieselbe Erscheinung bietet ein Strom von Kohlensäure dar, wenn derselbe vollkommen frei von Sauerstoff ist. Die Entwickelung des Gases wurde so lange fortgesetzt, ehe dasselbe zu dem Versuch benutzt wurde, bis etwa 500 C. C. davon durch ausgekochte Kalilauge ohne den geringsten Rückstand absorbirt wurden.

Es ist klar, dass in diesen beiden Versuchen keine Oxydation stattfinden konnte. Ein Stück Lakmuspapier in den vordern Theil der Röhre gelegt, durch die der Wasserstoff oder die Kohlensäure über den Phosphor hinstrichen, blieb vollkommen unverändert.

Diese Versuche sind so leicht anzustellen und so überzeugend, dass diejenigen, welche zu anderen Resultaten geführt haben, entweder fehlerhaft angestellt waren, oder durch andere Umstände ein abweichendes Resultat liefern mussten.

Die meisten Chemiker, und unter diesen auch namentlich Fischer, fanden, dass das Leuchten in sauerstofffreien Gasarten, z. B. im Wasserstoff, nur einige Zeit dauerte, worauf das Licht erlosch; sie schoben es auf eine kleine Menge zurückgebliebenen Sauerstoffs, indem sie meinten, dass erst, wenn dieser verzehrt sei, das Leuchten aufhöre. Die Ursache des Erlöschens des Lichtes liegt indessen nur darin, dass der abgeschlossene, mit Wasserstoff gefüllte Raum sehr bald mit Phos-

phordampf gesättigt ist, worauf natürlich die Verdampfung aufhört, und mit ihr auch das Leuchten. Daher leuchtet auch der Phosphor im vollkommenen Torricellischen Vacuum; indessen nur eine sehr kurze Zeit.

Wird das Vacuum vergrössert, so beginnt das Leuchten von Neuem, wenn z. B. die Barometerröhre in dem Quecksilbercylinder schnell in die Höhe gehoben wird*).

Fischer glaubte durch Kalium dem Wasserstoff den noch beigemengten Sauerstoff entziehen zu können, und fand demnach wirklich, dass jetzt kein Leuchten mehr eintrat. Hierbei wirkte jedoch ohne Zweifel das Steinöl mit, welches auch bei sehr sorgfältiger Behandlung nicht vollkommen von dem Metall, das darin aufbewahrt gewesen, getrennt werden kann. Das Steinöl gehört nun bekanntlich zu denjenigen Stoffen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, wenn ihr Dampf der Atmosphäre beigemengt ist, in der er sich befindet. Diese Stoffe, welche sich alle durch grosse Flüchtigkeit auszeichnen, verhindern die Verdampfung und somit das Leuchten des Phosphors durch ihre eigene Tension. Man kann diesen Einfluss überwinden, indem man die Tension des Phosphors selbst erhöht. Die veränderte Tension allein ist es indessen nicht, welche hier hindernd einwirkt; ohne Zweifel condensirt sich auf dem Phosphor eine Schicht des fremden Körpers, die nun die Verdampfung erschwert.

Hellwig fand bereits, dass der Phosphor in zusammengepresster Luft nicht mehr leuchte, und J. Davy bestimmte den dazu nöthigen Druck auf 4 Atmosphären. Ich habe in der gewöhnlichen Oerstedtschen Presse den Versuch angestellt, und gefunden, dass bei 15° C. bereits ein Druck von 2 Atmosphären hinreicht, den Phosphor erlöschen zu machen, wenn er sich in trockner atmosphärischer Luft befindet. Bei Anwendung von Wasserstoff und Kohlensäure war dieser Druck fast der gleiche. Lässt man den Phosphor Stunden lang unter diesem Druck, und hebt denselben plötzlich auf, so sieht man

*) Dies ist auch die Ursache des stärkeren Leuchtens und endlich der leichteren Entzündung des Phosphors im Vacuum, namentlich wenn poröse Stoffe zugegen sind, auf denen sich der fein vertheilte Dampf condensirt und sich leicht oxydirt. Vergl. Bache. Poggend. Ann. XXIII, 151.

nicht allein das Phosphorstück lebhaft aufleuchten, sondern die ganze Röhre wird von einem leuchtenden Dampfe durchzogen, der sehr bald wieder verschwindet, während der Phosphor fortleuchtet. Auch diese Erscheinung ist die gleiche, wenn man statt der Luft jene beiden andern Gase angewendet hat. Hat man das Phosphorstück so lange in der Röhre im Compressions-Apparat gelassen, bis alles Leuchten aufgehört hat, unter dem gewöhnlichen Luftdruck, so kann man es sogleich wieder vorübergehend erzeugen, wenn man die Luft mehrere Atmosphären comprimirt, und darauf schnell sich wieder ausdehnen lässt. Die ganze Röhre wird dabei leuchtend; noch nach 24 Stunden.

Bringt man an das Ende der Röhre, welches den Wasserstoffapparate zugewendet ist, etwas Baumwolle, benetzt mit Aether, Steinöl, Terpentinöl, Schwefelwasserstoff, oder ähnlichen flüchtigen Substanzen, und lässt den Wasserstoffstrom jetzt über den Phosphor streichen, so leuchtet er nicht im Mindesten mehr. Die verlöschende Kraft des Aetherdampfes lässt sich am einfachsten zeigen, indem man ein offenes Glas, in welchem sich einige Phosphorstücke befinden, unter ein Uhrglas hält; in welches man einige Tropfen Aether gegossen hat. Der schwere Aetherdampf sinkt in dem Glase unter, und sogleich ist das Licht verschwunden. Erhitzt man nun den Phosphor in dem mit Aetherdampf beladnen Wasserstoffstrom, so beginnt er noch lange unter seinem Siedepunkte zu leuchten, die ganze Röhre erfüllt sich mit einem hellen Dampfe, der bläulich flammend aus dem Rohre hervorbricht, und bei starker Phosphorverdampfung sich oft von selbst entzündet. Mit Schwefelkohlenstoff wird diese Erscheinung um so schöner, indem langleuchtende Wolken sich fusshoch über die Ausströmungsöffnung erheben, und sich in grosser Entfernung anzünden lassen.

Alle jene hindernden Stoffe, die nicht etwa eine chemische Verbindung mit dem Phosphor eingehen, werden also dadurch neutralisirt, dass man die Tension des Phosphors vermehrt.

Man kann sogar den Phosphor in *reinem* Aetherdampf leuchten lassen; eine zwei Fuss lange, hinten geschlossene Glasröhre wird sechs Zoll lang am Ende mit Aether voll gegossen, und darauf Baumwolle gestopft, die sich völlig damit durchtränkt. Einige Zoll davon bringt man ein Stück Phosphor, und verschliesst die *Röhre durch einen* Kork mit einer Ableitungsröhre.

Das hintere Ende wird mit heissem Wasser umgeben, welches den Aether in das lebhafteste Sieden versetzt. Hat der Aetherdampf alle atmosphärische Luft verdrängt, so mässigt man das Kochen so weit, dass der ausströmende angezündete Aetherdampf eine etwa drei Linien lange Flamme bildet; sodann erhitzt man den Phosphor schnell zum Kochen, und sieht nach der Entfernung der Lampe ein deutliches, doch schnell vorübergehendes Leuchten.

In einer abgeschlossenen Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure hört das Leuchten sehr bald auf. Ein Stück Phosphor, eingeschmolzen in einer mit reinem Wasserstoff gefüllten Röhre erlöscht bereits nach wenigen Minuten, und das Licht konnte weder hervorgerufen werden durch Abkühlung des einen Endes der Röhre bis auf — 20°, noch indem der Phosphor selbst darin einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Auch als das eine Ende der Röhre ausgezogen und in Quecksilber getaucht wurde, so dass beim Erhitzen der Röhre sich die Gase nicht spannen sollten, konnte bei dem Sieden des Phosphors doch kein Leuchten wahrgenommen werden; er verwandelte sich schnell theilweise in die rothe Modification, die unbegreiflicher Weise den Chemikern so lange entgangen ist*). Eben so sieht man bei der gewöhnlichen Destillation des Phosphors in der Retorte kein Leuchten, nur wenn die gebildeten Tropfen in die abgekühlte, daher wenig Phosphordampf enthaltende Röhre fallen, verbreiten sie, auch in einer ganz sauerstofffreien Atmosphäre ein deutliches Licht.

Von diesem Leuchten ganz verschieden ist das, welches in der Luft oder im Sauerstoffe stattfindet. Der Glanz der Phosphorstücke ist ein ganz anderer; das Leuchten in der Luft ist, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur, mit einem wirklichen Verbrennen verbunden; dasselbe tritt auch ein, wenn die

---

*) Zuweilen leuchten Flaschen, in denen Phosphor unter Wasser aufbewahrt wird, in ihren oberen, lufterfüllten Raume scheinbar ohne alle Ursache, indem sich ein heller vorübergehender Lichtschimmer zeigt. Ich habe diess niemals in zugeblasenen Flaschen gesehen. und es ist diess ohne Zweifel einem Eindringen von Luft zwischen Flasche und Stöpsel zuzuschreiben. Das Leuchten in den zugeschmolzenen Flaschen hört weit früher auf, als aller Sauerstoff verzehrt ist; durch Schütteln kann es dann nicht wieder erzeugt werden.

Gasart, welche über den Phosphor fortstreicht, in die Luft tritt. Das Gas, welches die leuchtende Atmosphäre an dem Phosphorstück gebildet hatte, wird dann noch einmal leuchtend; jetzt ist es der Dampf der mit schwacher Flamme sich oxydirt. Hält man in den ausströmenden Gasstrahl ein blaues Lakmuspapier, so wird es geröthet; eben so bildet sich jetzt in der Luft Ozon, welches sich in den Röhren selbst, wenn der Sauerstoff ausgeschlossen war, nicht erzeugte. Die Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff überträgt sich auf den benachbarten Sauerstoff, und versetzt ihn in denselben Zustand, in den er durch die Einwirkung der Elektricität geräth. Da, wie Schoenbein ganz mit Recht anführt, die Reaction des Phosphordampfes auf Arsenikflecke dem Ozon zukommt, so kann man sie in einem mit Phosphordampf beladenen Wasserstoffstrom nicht verschwinden lassen; es ist dazu die Intervention von Sauerstoff, oder von Ozon nöthig.

Diese doppelte Reaktion, die des Verzehrens und die der Oxydation modificirt die Erscheinung im Sauerstoffstrom und den sauerstoffhaltenden Gasen. In trocknem Sauerstoff leuchtet der Phosphor nicht lange, er überzieht sich mit einer Kruste von oxydirtem Phosphor, welche die Verdampfung hindert. Thénard hat auf diese Weise die Erscheinung bereits vor langer Zeit erklärt, und ganz mit Recht.

Schoenbein giebt an, dass reiner Sauerstoff kein Ozon zu bilden vermöge. Diess ist nicht ganz richtig, obwohl man bei der gewöhnlichen Art und Weise den Versuch anzustellen, diese Angabe immer bestätigt finden wird.

Anders fällt der Versuch aus, wenn man ihn im Strom anstellt. Völlig reiner und trockner Sauerstoff über trocknen Phosphor geleitet, lässt diesen eine längere Zeit leuchten. So lange er leuchtet, färbt der Gasstrom Jodkaliumkleisterpapier deutlich braun; an den Rändern blau. Sehr bald erlöscht das Licht, und verschwindet das Ozon. Wenn man nun mit grosser Vorsicht, ohne eine zu hohe Temperatur anzuwenden, ohne ihn sich entzünden zu lassen, den Phosphor im Sauerstoffstrome schmilzt, so erscheint das Licht augenblicklich wieder, und dauert sehr geraume Zeit fort; dabei bemerkt man auf der Oberfläche des Phosphors eine glänzende, netzartig zerrissene Decke, welche sich lebhaft hin und her bewegt, und offenbar die Schicht

ist, die vorher das ganze Stück schützend überdeckte. Im Augen blick ist auch das Jodkaliumkleisterpapier tief blau gefärbt; e hat die kräftigste Ozonbildung stattgefunden. Hat der Phosphc so lange im Sauerstoff gelegen, bis er wieder erloschen ist, s kann er durch erneutes Schmelzen sofort wieder zum Leuchte und zur Bildung von Ozon gebracht werden. Es ist kein Zwei fel, dass Phosphor mit einer reinen Oberfläche das Ozon z bilden im Stande ist.

Selbst bei einer sehr niedrigen Temperatur kann das Leuch ten, namentlich in einem sehr starken Strom stattfinden. Ic habe es auf kurze Zeit noch bei —12° C. gesehn. Auch hie wirkt die Gegenwart des Aetherdampfes und ähnlicher Stoff hemmend; ein sehr starker Sauerstoffstrom überwindet diese Hinderniss; der Phosphor wird dann in diesem leuchtend. Hiei bei dem Sauerstoff ist das Hinderniss; die Bildung der oxy dirten Schicht, aufgehoben durch die stärkere Reaktion, di eintreten kann, wenn der Gasstrom das gebildete Oxydations produkt fortführt, daher bei + 20° der Phosphor im Sauer stoffstrome fast jedesmal zu brennen anfängt; bei der atmo sphärischen Luft ist das Hinderniss vorherrschend, daher de Phosphor auch in einem Strome derselben bald erlischt, wen die Temperatur unter —3° C. sinkt.

Leuchtet der Phosphor bei niedriger Temperatur in de Luft, so ist diess nicht eine Folge der Oxydation; der Sauersto wird hierbei nicht aufgenommen; Phosphordampf mengt sic mit der Luft und leuchtet bei seiner Ausdehnung im Vacuum oder durch Zutritt von anderen Gasen, Wasserstoff oder Stick-stoff.

Die Stoffe, welche dem Phosphor verwandt oder ähnlic sind, zeigen keine Erscheinungen, welche seinem Leuchten gan identisch wären. Zwar zeigen sie eine hohe, schwache Flamme welche nicht heiss ist, und scheinbar keine Oxydationsprodukte bildet; dennoch ist diese Flamme wohl eine schwach oxydirte; sie kommt nur zu Stande in der Luft, oder im Sauerstoff. Schwefel, Arsenik, Selen, Antimon zeigen sie; sie bilden dabei sämmtich Ozon; ein Zeichen der chemischen Reaktion; bei keiner dieser Substanzen habe ich ein Leuchten in Kohlensäure und Wasserstoff wahrgenommen; möglich, dass die Temperatur *bei diesen hätte* so hoch sein müssen, dass das Rothglühen der

Glasröhre das schwache Licht jener schwerer zu verflüchtigenden Substanzen verdeckt.

Aeusserlich hat mit dem Leuchten des Phosphors das der Fische und ähnlicher Körper eine grosse Aehnlichkeit. Matteucci hat nachgewiesen, dass bei den Fischen kein Phosphor die Ursache sei, was sich wohl *a priori* vermuthen liess*). Für *Lampyris noctiluca*, bei welcher man einen Phosphorgehalt angenommen, habe ich das gleiche nachgewiesen. Beim Fisch sind es unzweifelhaft kleine Organismen, welche sich im Sauerstoffgas allein entwickeln können.

Sehr auffallend erscheint das Leuchten des Knorpel der Knorpelfische; sie scheinen durch und durch zu leuchten; diess ist indessen nur bedingt durch ihre Durchsichtigkeit und ihr oberflächliches Leuchten; es ist ganz ähnlich bei dem Phosphor, wenn dieser eine recht glasige Beschaffenheit besitzt. Jene Knorpel leuchten auch nur oberflächlich.

II.

Ueber die trapezoëdrischen Krystalle des Salmiaks.

Von

C. F. Naumann.

Marx hat schon im Jahre 1828 auf die merkwürdige Ausbildungsweise der gewöhnlichen Salmiakkrystalle aufmerksam gemacht. Er erkannte, dass die am häufigsten vorkommende Form dieses Salzes das Ikositetraëder 202 ist, dass jedoch dieses Ikositetraëder in der Regel als eine ditetragonale Pyramide ausgebildet erscheint, indem es nach einer seiner Hauptaxen bis zum Verschwinden der vier oberen und vier unteren Flächen

*) Dies. Journ. XLVI, 63.

verlängert ist; er beschrieb das Gruppirungsgesetz dieser Krystalle, machte noch ausserdem auf Krystalle von rhomboëdrischem Habitus aufmerksam, und erklärte endlich, dass er andere regelmässige Formen, als solche, welche auf das Ikositetraëder 202 zu beziehen sind, nicht beobachtet habe; wenn gleich das von Anderen angegebene Vorkommen des Oktaëders, Dodekaëders und Würfels nichts Unwahrscheinliches habe.

In neuerer Zeit sind durch den Herrn Chemiker Nöllner in Hamburg ganz eigenthümlich gebildete Salmiakkrystalle dargestellt worden, deren Formen einen von dem geometrischen Grundcharakter des Tesseralsystems so abweichenden Habitus besitzen, dass man sie auf den ersten Anblick unbedingt für tetragonale Gestalten erklären möchte. Sie erscheinen nämlich als *tetragonale Trapezoëder* und sind auch von Herrn Nöllner sehr richtig mit solchen verglichen worden. Obwohl nun eine genauere Untersuchung lehrt, dass sie, eben so wie die von Marx beschriebenen ditetragonalen Pyramiden, wohl nur als eigenthümliche, durch unvollzählige Flächen-Ausbildung entstandene Verzerrungsformen gewisser Ikositetraëder betrachtet werden können, so stellen sie doch in dieser ihrer Ausbildungsweise wirkliche tetragonale Trapezoëder dar, und bilden daher eine neue und recht interessante Erscheinung, deren Zurückführung auf tesserale Formen ich im Folgenden versuchen will.

Zwar stand mir eine bedeutende Anzahl von Krystallen zu Gebote; desungeachtet fand sich keiner, dessen Flächen hinreichend glatt und glänzend gewesen wären, um eine zuverlässige Messung mit dem Reflexionsgoniometer zu gestatten. Es blieb mir daher nichts Anderes übrig, als die Messungen mit dem gewöhnlichen Contactgoniometer auszuführen, wozu auch die grösseren Krystalle, bei der ziemlich ebenflächigen Ausdehnung ihrer Flächen, recht leidlich geeignet waren.

Es sind nun besonders zweierlei Verschiedenheiten des Habitus, unter welchen sich diese trapezoëdrischen Krystalle darstellen.

Die einen erscheinen fast nur als Trapezoëder, entweder ohne alle, oder doch nur mit so untergeordneten Flächen von andern Formen, dass die trapezoëdrische Form selbst nur sehr wenig verändert wird. Diese Krystalle kommen theils *isolirt, mit beiderseits* frei ausgebildeten Enden, theils reihenförmig zu

dicken Stängeln verbunden vor, in welchem Falle nur das eine, *obere* Ende eines solchen Stängels die deutlich ausgebildete Hälfte eines Trapezoëders erkennen lässt. Diese letztere Art des Vorkommens scheint die grössten Krystalle zu liefern, indem die so erscheinenden oberen Hälften der Trapezoëder bisweilen zollgross und darüber sind. Die isolirten Krystalle sind meist kleiner, aber nicht selten fast so regelmässig ausgebildet, wie ein Modell.

Ein anderer Habitus wird dadurch veranlasst, dass zugleich mit den Flächen des Trapezoëders auch die Flächen anderer, und zwar besonders *zweier* anderer Formen zu bedeutender Ausbildung gelangt sind; diese Krystalle lassen sich im Allgemeinen als Trapezoëder mit abgestumpften Polkanten und mit vierflächig zugespitzten Polecken beschreiben.

Vielleicht wird es am zweckmässigsten sein, eine jede dieser verschiedenen Formen besonders in Betrachtung zu ziehen.

I. *Halb ausgebildete Trapezoëder an den Enden stänglicher Aggregate.*

Die Grösse derselben erlaubte eine ziemlich sichere Messung ihrer Winkel, um daraus auf ihre eigentlichen Beziehungen zu gewissen tesseralen Formen schliessen zu können. Da nun alle Verhältnisse dafür sprechen, dass sie, eben so wie die übrigen Formen, als unvollständig ausgebildete *Ikositetraëder* betrachtet werden müssen, so wird es nothwendig, zuvörderst die allgemeinen Beziehungen solcher Trapezoëder zu ihren vollständigen Stammformen in Erwägung zu ziehen.

Bekanntlich lässt sich ein jedes Ikositetraëder mOm als eine *tetragonale* Krystallform betrachten, welche, wenn das Oktaëder als Grundpyramide angenommen wird, die Combination $mPm.\frac{1}{m}P$ darstellt; die 4 oberen und die 4 unteren, in beistehender Figur mit c bezeichneten Flächen entsprechen der tetragonalen Pyramide $\frac{1}{m}P$, die übrigen 16 Flächen gehören der ditetragonalen Pyramide mPm. Denkt man sich nun, dass von dieser achtseitigen Pyramide die abwechselnden, im Bilde schraffirten Flächen verschwinden, und nur die übrigen 8 Flächen ausgebildet

sind, so erscheint die Pyramide als ein tetragonales Trapezoëder. Dergleichen Trapezoëder sind also gewissermassen *tritoëdrische*, d. h. nur mit dem dritten Theile ihrer Flächen ausgebildete Ikositetraëder.

Die nebenstehende Figur stellt ein solches, aus dem Ikositetraëder 303 abgeleitetes Trapezoëder dar, für welches wir das Zeichen 3P3 gebrauchen wollen. Bezeichnen wir in diesen Gestalten

die Polkante $r:r$ mit X

die längere Mittelkante $r:r'$ mit Z

die kürzere Mittelkante $r:r''$ mit Z',

den Winkel zweier am Pole gegenüberliegenden Flächen mit Y,

und den ebenen Winkel am Poleck mit ζ,

so bestimmt sich allgemein für ein Trapezoëder mPm:

$$\cos X = -\frac{1}{m^2+2}$$

$$\cos Z = -\frac{m^2-2}{m^2+2}$$

$$\cos Z' = -\frac{2m-1}{m^2+2}$$

$$\cos Y = \frac{m^2}{m^2+2}$$

$$\tang \zeta = \frac{2\sqrt{(m^2+2)}}{m^2+1} \text{ oder } \cos\zeta = \cot^2 \tfrac{1}{2}X.$$

Von diesen Winkeln bietet sich nun in den halbausgebildeten Trapezoëdern besonders der Winkel Y (welcher kein anderer, als das Supplement der Kante *B* des Ikositetraëders ist) als eines der wichtigsten Beobachtungs-Elemente dar.

Da die gewöhnlichen Krystalle des Salmiaks, auch wenn sie als achtseitige Pyramiden ausgebildet sind, dem Ikositetraëder 202 angehören, so lag die Vermuthung sehr nahe, dass auch diese halb ausgebildeten Trapezoëder auf *dieselbe* Form zu beziehen seien; in welchem Falle der Winkel Y 48° 11′ messen würde. Die an mehreren Krystallen angestellten Messungen lieferten jedoch ein von solcher Voraussetzung sehr abweichendes Resultat, indem der erwähnte Winkel immer sehr *nahe 36° gefunden* wurde. Eben so wurde der ebene Winkel ζ,

welcher in jener Voraussetzung 44° 26′ betragen müsste, nur etwa 34° gross gefunden. Diese Messungen verweisen uns also auf das Ikositetraëder 303, als diejenige Form, auf welche die in Rede stehenden halb ausgebildeten Trapezoëder bezogen werden müssen; denn für das aus dieser Form abgeleitete Trapezoëder wird

$$Y = 35^{\circ}\ 8' \text{ und } \zeta = 33^{\circ}\ 33'.$$

Es ist demnach das oben abgebildete Trapezoëder 3P3, welches in den Krystallen der ersten Art das frei ausgebildete Ende bildet*).

II. *Vollständig ausgebildete Trapezoëder.*

Sie gehören zu den auffallendsten Erscheinungen der Krystallreihe des Salmiaks. Man sollte nämlich glauben, dass sie eben nichts Anderes, als das vollständige Trapezoëder 3P3 darstellen; diess ist jedoch keineswegs immer der Fall. Schon eine genaue Betrachtung der Krystalle lässt es erkennen, dass die obere und die untere Hälfte dieser Trapezoëder sehr häufig ungleichmässige Dimensionen besitzen, indem die eine Hälfte etwas spitzer erscheint, als die andere. Diess wird auch durch die Messungen vollkommen bestätigt, welche den Winkel Y nur an wenigen Krystallen beiderseits mit *gleichen* Werthen, an den meisten Krystallen aber mit *verschiedenen* Werthen erkennen liessen. Wenn auch die unvollkommene, oft etwas gekrümmte, ja selbst gebrochene Beschaffenheit der Flächen zu keinen scharfen Bestimmungen der Winkel gelangen liess, so sind doch die beobachteten Differenzen auffallend genug, um nicht blos auf Rechnung dieser Unvollkommenheiten gesetzt werden zu können.

So fand ich z. B. bei drei kleineren, ziemlich glattflächigen Krystallen den Winkel Y am einen Ende 35° am andern Ende 41°, weshalb solche offenbar keine einfachen, sondern *zusam-*

*) Wenn man die Messungsschenkel des Goniometers so lang macht, dass sie die Flächen in ihrer ganzen Ausdehnung berühren, so erhält man oft Y = 37°, woraus ich anfangs schloss, dass es das Trapezoëder $\frac{11}{4}P\frac{11}{4}$ sei; es ist diess jedoch in einer Unregelmässigkeit der Flächen begründet, in Folge welcher sie unten etwas flacher aufsteigen, als oben.

mengesetzte Trapezoëder sind, wie diess schon der Augenschein lehrt. Es vereinigt sich daher in diesen seltsamen Gestalten mit der tritoëdrischen Ausbildung der Ikositetraëder zugleich eine Art von Hemimorphismus, indem *ein und derselbe trapezoëdrische Krystall* an beiden Enden durch die Hälften *zweier verschiedener Trapezoëder* gebildet wird. Der Winkel von 35° verweist uns auf das Trapezoëder 3P3, der Winkel von 41° auf das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$, und die Verbindung ihrer beiden Hälften erscheint wie die beistehende Figur. Die beiden Mittelkanten dieser Trapezoëder wurden zu 125° und 118° bestimmt. Nun sind allgemein für ein solches zusammengesetztes, aus den Flächen zweier *verschiedener* Ikositetraëder mOm und $m'Om'$ bestehendes Trapezoëder, die beiden Mittelkanten C und C' als Combinationskanten der beiderseitigen Flächen,

$$\cos C = -\frac{mm' - 2}{\sqrt{(m^2+2)}\,\sqrt{(m'^2+2)}}$$

$$\cos C' = -\frac{m' + m - 1}{\sqrt{(m^2+2)}\,\sqrt{(m'^2+2)}}$$

Berechnen wir hiernach dieselben Kanten indem wir $m = 3$ und $m' = \frac{5}{2}$ setzen, so erhalten wir die Werthe 125° 16′ und 118° 11′.

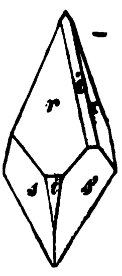
Bei einigen anderen Trapezoëdern fand ich den Winkel Y am einen Ende gleichfalls 35°, am andern Ende dagegen 38°; diese Werthe verweisen uns daher wiederum auf eine zusammengesetzte Form, deren Flächen den beiden Ikositetraëdern 3O3 und $\frac{11}{4}O\frac{11}{4}$ angehören.

Obgleich nun aber diese zusammengesetzten Trapezoëder die häufigeren zu sein scheinen, so kommen doch auch *einfache* Trapezoëder vor; so besitze ich einige kleine Krystalle, welche das Trapezoëder 3P3, und ein Paar andere, welche das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$ vollständig darstellen.

III. *Trapezoëder mit abgestumpften Polkanten und zugespitzten Polecken.*

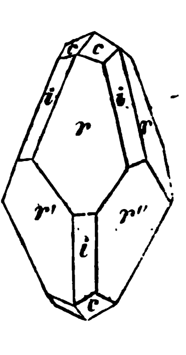
Schon an den vorher betrachteten Krystallen sieht man recht häufig einzelne, ganz schmale Abstumpfungsflächen der Polkanten,

ıd nicht selten auch sehr kleine Zuspitzungsflächen der Pol-
:ke. Jene Abstumpfungsflächen der Polkanten sind aber bald regel-
ıässige und *eigentliche* Abstumpfungsflächen, welche in die *Zone*
er beiden Trapezoëderflächen fallen, zwischen denen sie auf-
eten; bald haben sie eine etwas steilere Lage als diese Pol-
anten. Sie scheinen nämlich immer einer und derselben Form
nzugehören, und müssen daher an den verschiedenen Trape-
oëdern in etwas verschiedener Weise erscheinen. Am Trape-
oëder 3P3 stellen sie sich als wahre (bisweilen rinnenartig
ertiefte) Abstumpfungsflächen der Polkanten dar;
n Trapezoëder $\frac{5}{2}$P$\frac{5}{2}$ bilden sie eigentlich nur se hr
teile, auf die Polkanten aufgesetzte Ab stumpfungs-
ächen der Mittelecke; welche verschiedene Er-
:heinungsweise in beistehender Figur angedeutet
t, die auch in Bezug auf das sporadische Auftre-
n dieser Flächen dem gewöhnlichen Vorkommen
ıtspricht.



Was die Zuspitzungsflächen der Polecke betrifft, so sind
lche unsymmetrisch aufgesetzt, und eigentlich in der Zahl *vier*
rhanden; gewöhnlich aber besitzen sie eine sehr ungleich-
ässige Ausdehnung, daher auch oft nur drei oder zwei der-
lben sichtbar werden.

Diese Flächen sind es nun, welche, zugleich
it dem Trapezoëder 3P3, den dritten Typus
r von Herrn Nöllner dargestellten Salmiak-
ystalle bilden, wie solcher in der anliegenden
gur erscheint. Die Zuspitzungsflächen *c* schei-
ɜn in allen Fällen dem gewöhnlichen Ikosite-
ıëder 202 anzugehören. Die Abstumpfungs-
chen *i* sind einerseits durch ihre Lage an
m Trapezoëder 3P3, andrerseits durch den
eigungswinkel zu bestimmen, welchen je zwei
ı demselben Pole einander gegenüberliegende
ächen bilden.



Für eine, in die Polkantenzone irgend eines Trapezoëders
P*m* fallende Fläche gilt nämlich allgemein die Zonengleichung:

$$\frac{m^2+1}{a} = \frac{m-1}{b} + \frac{m+1}{c}$$

folglich für die Fläche *i* am Trapezoëder 3P3 die Gleichung:

$$\frac{10}{a}=\frac{2}{b}+\frac{4}{c}.$$

Nun ergiebt sich aus der besonderen Lage dieser Fläche, dass für sie $c=1$, und aus dem Neigungswinkel 48° zu ihrer gegenüberliegenden Fläche, dass $b=a$ ist; folglich gehören die Abstumpfungsflächen *i* dem Ikositetraëder 202 an, und würden solche für sich allein gleichfalls ein Trapezoëder, jedoch ein *linkes* Trapezoëder bilden, wenn der Inbegriff der Flächen *r* als ein *rechtes* Trapezoëder betrachtet wird.

Die *untere* Hälfte dieser Krystalle zeigt als vorherrschende Form entweder gleichfalls das Trapezoëder 3P3, oder auch das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$; im ersteren Falle erscheinen die Flächen *i* als regelmässige Abstumpfungsflächen der Polkanten, im andern Falle als auf die Polkanten sehr schräg aufgesetzte Abstumpfungsflächen der Mittelecke. Die *obere* Hälfte der Krystalle erscheint jedoch immer so, wie es die Figur darstellt.

Diess ist die einstweilige Interpretation der merkwürdigen, durch Herrn Nöllner bekannt gewordenen Salmiakkrystalle, so weit ich eine solche nach den von mir angestellten Messungen mit dem Contaktgoniometer zu geben vermag, welche allerdings in Betreff der Abstumpfungs- und Zuspitzungsflächen noch Manches zu wünschen übrig lassen. Ob diese Interpretation eine bedeutende Aenderung erfahren wird, wenn es später gelingen sollte, an vollkommen glatten und spiegelnden Krystallen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer auszuführen, diess mag der zukünftigen Forschung überlassen bleiben. Jedenfalls aber muss ich bekennen, dass mir manche Verhältnisse an diesen Krystallen noch nicht vollkommen klar geworden sind, und dass vielleicht gewisse Erscheinungen derselben weit einfacher durch die Annahme einer tetragonalen Krystallreihe zu erklären sein würden, zu welcher man sich freilich aus anderen Gründen nicht verstehen kann.

Nachschrift.

Ueber die Art der Darstellung der schönen im Vorstehenden beschriebenen Salmiakkrystalle hat Herr Nöllner mir Folgendes mitgetheilt:

„Die bei der Darstellung des Leuchtgases erhaltene Flüssigkeit, das sogenannte Gaswasser, welches vorzugsweise kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium nebst Spuren von Cyanammonium enthält, wurde zuerst zur Zerlegung des darin enthaltenen kohlensauren Ammoniaks mit salzsaurem Kalk gefällt und das Schwefelammonium mit Salzsäure direkt gesättigt, die erhaltene Salmiakflüssigkeit in Eisen eingedampft und die erhaltenen rohen Salmiakkrystalle dann einer so hohen Temperatur ausgesetzt, dass alle organische Beimischungen Brenzöle etc. zerstört werden müssten, der Salmiak selbst aber sich noch nicht verflüchtigen konnte.

Der so erhaltene Salmiak ward dann nochmals in Wasser gelöst und um etwa beigemischte Metalle und Erden zu fällen, mit einer Flüssigkeit versetzt, welche auf folgende Weise erhalten wurde. Die nach dem Fällen des Gaswassers mit salzsauren Kalk erhaltene Flüssigkeit ward mit Salzsäure versetzt und das sich daraus entwickelnde Gas in Salmiakgeist geleitet, welcher aus einer Salmiakmutterlauge mittelst Kalk erhalten wurde. Dadurch erhielt man nun eine Flüssigkeit, welche vorzugsweise Schwefelammonium mit immer noch etwas kohlensaurem und freiem Ammoniak *und Spuren* von Cyanammonium enthielt. ...

Die kochend filtrirte Salmiaklösung wurde dann mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Lösung stark sauer reagirte und die Lösung vorsichtig mit Wasser geschichtet, damit keine Krystallhaut sich bilde und dagegen die Bildung mehr einzelner grosser Krystalle veranlasse.

Die erhaltenen Krystalle (in den meisten Fällen) sind frei von jeder Beimischung, denn die Metalle und Erden wurden durch obiges Reinigungsmittel entfernt und wenn während des Filtrirens es bisweilen vorkam, dass das auf dem Filter befindliche Schwefeleisen sich oxydirte und das Filtrat gegen Ende der Filtration wieder etwas eisenhaltig machte, so blieb diese Spur durch die Salzsäure vollkommen in der Auflösung und die Spur Cyanammonium des Niederschlagungsmittels ward ebenfalls zersetzt. Und wenn sich hie und da eine Spur von Eisen oder Kalk durch Unvorsichtigkeit eingeschlichen hatte, so war diese niemals bedingend für die Krystallform wohl aber der Zusatz von freier Salzsäure. — Der Anblick den ein grösseres

Gefäss von mehren Zentnern Krystallen darbietet, lässt sich nicht beschreiben, denn er ist unvergleichlich schön; einmal sind die Krystalle blendend weiss (resp. farblos) von eigenthümlichem Fettglanz und dann ist das Bestreben Krystallform anzunehmen bei diesem Salmiak so gross, dass nicht nur einzelne Krystalle sich ausbilden, sondern auch ganze Krystallgruppen, wenn man ihre Flächen verfolgt, denselben Krystall grösserer Form darstellen. Die meisten Krystalle erscheinen in ähnlichen Spiessen, wie die Ihnen zur chemischen Untersuchung beigelegten Säulen; auf diesen wachsen dann wieder kleinere Krystalle, die durch ihre eigene Last am einen Ende, wo sie nur wenig anhängen, bisweilen abbrechen und dadurch zu den lose daliegenden nach allen Seiten hin ausgebildeten vollkommenen Krystallen Veranlassung geben, wie sie wohl schwerlich auf eine andere Weise erhalten werden möchten, da jeder Versuch im Kleinen durch Umdrehen dieselben zu erhalten daran scheitert, dass der Salmiak zu sehr geneigt ist die sogenannten Salmiakblumen zu bilden."

Ich habe da nur noch beizufügen, dass ich mehrere Proben der von Herr Nöllner erhaltenen tropezoëdrischen Salmiakkrystalle untersucht und dieselben fast ganz frei von Verunreinigungen gefunden habe. Sie enthielten höchstens Spuren von freier Salzsäure und schwefelsaurem Kalk.

Erdmann.

III.

Ueber die Wirkungsweise der grauen Quecksilbersalbe und der Quecksilberdämpfe.

Von

Felix von Baerensprung.

I.

Trotz der alltäglichen Anwendung der Quecksilbereinreibungen ist die Frage, wie deren Wirkungen zu Stande kommen nur selten aufgeworfen.

Das in der grauen Salbe enthaltene regulinische Quecksilber muss, um mit dem Blute und den inneren Theilen in Berührung zu kommen, die Epidermis und das Corium durchdringen. Thierische Membranen sind für Flüssigkeiten permeabel, das Quecksilber ist eine Flüssigkeit; es durfte also a priori an der Möglichkeit dieses Durchdringens nicht gezweifelt werden.

Nun hatten zwar Béclard und Krause bewiesen, dass flüssiges Quecksilber selbst bei einer Druckhöhe von 26 Zoll nicht im Stande sei, durch die Epidermis zu dringen, aber es konnte der höchst fein vertheilte Zustand, welchen es in der Salbe annimmt, möglicherweise ein für die Diosmose günstigeres Verhältniss darbieten. Es wurden deshalb von mir Versuche zunächst mit todten thierischen Häuten gemacht. Eine Schweinsblase wurde über ein Gefäss gespannt und graue Salbe ¼, ½, 1 selbst mehrere Stunden lang darauf eingerieben; niemals verschwand die Salbe ganz, sondern es blieb zuletzt eine zähe, graue Schicht auf der Oberfläche zurück. Nach beendeter Einreibung wurde die Rückseite der Blase mittelst des Mikroskops und mittelst eines blanken Goldstückes untersucht. Quecksilberkügelchen sind unter dem Mikroskope leicht zu erkennen: kugelrunde Körperchen, die bei durchfallendem Lichte vollkommen schwarz und undurchsichtig erscheinen, bei auffallendem Lichte sich durch einen besonders hellen, weissen und glänzenden Lichtpunkt verrathen. Das Gold ist ein nicht weniger feines Reagens durch die Fähigkeit Amalgam zu bilden und ein dem blossen Auge kaum wahrnehmbares Quecksilbermolekü

bringt auf einem Goldstück schon einen deutlichen weissen Fleck hervor.

Beide Methoden ergaben aber in den zahlreich angestellten Versuchen immer ein negatives Resultat; auch zwischen den schichtweise abgetragenen Lamellen der Blase zeigte sich niemals eine Spur des Metalles und es änderte in dem Erfolge nichts, ob die Einreibung in die poröse oder die Schleimhautfläche vorgenommen, ob eine trockne oder feuchte oder mit Fett imprägnirte Blase angewendet wurde. Es wurde derselbe Versuch mit den zarteren Blasen vom Kalb und vom Hammel, endlich mit dem Peritonealüberzuge einer Kalbsleber wiederholt, einer so dünnen Membran, dass man die feinste Schrift hindurch lesen kann, aber auch hier zeigte das darin eingewickelte Goldstück keinen Fleck und das Mikroskop keine Kügelchen.

Die Haut des Menschen und der Thiere hat aber eine von den serösen und Schleimhäuten abweichende Struktur und es konnte die Möglichkeit gedacht werden, dass die Quecksilbertheilchen in die Mündungen der Haarbälge, Talg- und Schweissdrüsen gerieben und von hier aus in die Capillargefässe aufgenommen würden. Es ist aber schon die Vorstellung irrig, dass die genannten Theile offene Kanäle darstellen; sie sind vielmehr durch Zellen vollkommen ausgefüllt, welche sich den Zellen der Epidermis ganz ähnlich verhalten; sodann haben aber direkte Versuche jene Annahme als unstatthaft erwiesen. Wurde eine Einreibung in ein Stück Menschen-, Katzen- oder Kaninchenhaut gemacht, so liess sich gleichwohl an der innern Fläche niemals Quecksilber nachweisen und die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Salbe nur in die äusseren Mündungen der Follikel, niemals tiefer in dieselben eingedrungen war.

Nach diesen Thatsachen konnte es keinem Zweifel mehr unterworfen sein, dass das metallische Quecksilber nicht im Stande ist, todte thierische Membranen endosmotisch zu durchdringen. Die Gesetze der Endosmose gelten in gleicher Weise für den todten wie für den lebenden Körper; doch schien es der Mühe werth, noch für den letzteren einen selbstständigen Beweis zu führen. In die sorgfältig rasirte Haut eines Kaninchens wurde täglich eine halbe Drachme grauer Quecksilbersalbe eingerieben, bis das Thier am zehnten Tage unter den Erschei-

nungen des Merkurialismus starb. Die mit Vorsicht abpräparirte Haut wurde an ihrer innern Fläche, es wurden das Blut und alle wichtigern Organe der genausten Untersuchung unterworfen, aber auch hier war der Erfolg kein anderer. Derselbe Versuch wurde an mehreren Kaninchen, an Hunden, an einer Katze vorgenommen, alle starben nach einiger Zeit an Merkurialismus, aber bei keinem liess sich im Körper die geringste Spur metallischen Quecksilbers auffinden.

Die ingeniösen Versuche von Autenrieth und Zeller, welche Thieren zuerst Goldstücke unter die Haut eingeheilt, dann Quecksilbersalbe darüber eingerieben und bei der Sektion dieselben unverändert gefunden hatten, haben schon vor längerer Zeit dasselbe Resultat gehabt; aber Oesterlen widersprach dem, indem er die Salbe in trockne Membranen und die Haut lebender Thiere einrieb und immer zahlreiche Quecksilberkügelchen nicht bloss in und unter der Haut, sondern in fast allen Organen, Geweben und Sekreten gefunden haben will. Hierbei ist zu bemerken, dass, wenn man nicht die minutiöseste Sorgfalt in der Reinigung der Hände, der Messer, die Objektgläschen etc. beobachtet, man überall, wo man auch suchen mag, Quecksilberkügelchen finden wird. Bedenkt man noch dazu, wie Oesterlen auch die pulverisirte Kohle aus dem Darm durch Resorption in die Lymphgefässe übergehen sah, so wird man berechtigt sein, die Genauigkeit dieser Versuche in Zweifel zu ziehen, und den negativen Resultaten meiner Versuche den Vorzug zu geben.

Wenn es demnach bewiesen ist, dass das in der grauen Salbe enthaltene regulinische Quecksilber als solches nicht in den Körper übergeht, so bleibt ferner nachzuweisen übrig, in welcher anderen Form dieser Uebergang geschieht.

Wenn man eine Portion grauer Quecksilbersalbe in einem Reagensglase schmilzt, so scheidet sich das Metall von dem Fette, so dass ersteres eine weisse Schicht am Boden des Glases, letzteres eine gelbe darüber stehende Schicht bildet. Zwischen beiden bemerkt man aber einen feinen schwarzen Saum, welcher dünner ausfällt, wenn man eine frisch bereitete, breiter wenn man eine ältere Salbe anwendet. Dasselbe zeigt sich, wenn man statt durch Schmelzung durch Auflösung in Aether das Metall von dem Fette trennt. Es befindet sich also ausser

[illegible] Quecksilber und ausser Fett noch ein schwarzer [illegible] Salbe, welcher mit dem Altwerden derselben an [illegible] es ist auch eine bekannte Erfahrung, dass äl- [illegible] dunkler wird. Es lag nahe, diesen schwar- [illegible] für Quecksilberoxydul zu halten, dessen Bildung [illegible] dem Ranzigwerden des Fettes stattfindende Sauer- [illegible] begünstigt wird. Dass es sich so verhalte, liess [illegible] folgenden Versuch beweisen. Eine Portion frisch [illegible] Salbe wurde in Aether gelöst, die Lösung abgegossen; [illegible] metallische Rückstand mit Aether ausgewaschen, dann aber mit Wasser übergossen, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren. Die kalt und sehr verdünnt angewendete Säure konnte das regulinische Metall nicht angreifen, musste aber einen etwa vorhandenen Gehalt an Oxydul auflösen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wurden einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, worauf sich sogleich eine bräunliche Trübung zeigte, die nach einigen Stunden in Form von Flocken zu Boden gefallen war. Wurde statt der frisch bereiteten eine ältere Salbe in gleicher Weise geprüft, so trat dieselbe Reaktion viel stärker hervor und es entstand ein deutlicher Niederschlag von Schwefelquecksilber.

In einem andern Versuche wurde statt der Schwefelsäure Essigsäure angewendet: das Resultat blieb dasselbe.

*Es ist also bewiesen, dass die graue Salbe ausser regulinischem Quecksilber und Fett noch schwarzes Quecksilberoxydul enthält**).

Donavan und Christison hatten diess schon vor längerer Zeit behauptet; der jüngere Mitscherlich aber wieder zweifelhaft gemacht. Die Erstgenannten glaubten sogar, dass der fünfte Theil des Quecksilbers oxydulirt sei, ein Verhältniss,

*) Dass sich bei dem fein vertheilten Quecksilber nach und nach etwas Oxydul bildet, stimmt mit Poggendorff's Erfahrungen überein, nach denen die Oberfläche einer ganz reinen Quecksilbermasse in kurzer Zeit ihre Beweglichkeit für schwache elektrische Winkelbewegungen verliert.

Wird das Quecksilber mit Säure in Berührung gebracht, so erhält es seine Beweglichkeit wieder, die es nur in sauerstoffhaltigen Gasen, nicht in Kohlensäure und Wasserstoff einbüsst. Vergl. Poggend. LXXVII, 9 ff.

das nach meinen Versuchen viel zu gross erscheint; es ist aber wohl möglich, dass ausser dem Alter auch die feinere Verreibung den Oxydulgehalt ansehnlich vermehren könne. Guibourt war dagegen zu dem Resultate gekommen, dass nur $\frac{1}{500}$ des Quecksilbers oxydirt, aber nicht frei in der Salbe enthalten, sondern an eine Fettsäure gebunden sei. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die aetherische Lösung, welche das Fett der Salbe enthielt, mittelst eines einfachen Plattenpaares geprüft. Ein Streifen Kupferblech und ein Streifen Zinkblech sind mit dem einen Ende so zusammengelöthet, dass sie die Form einer Stimmgabel darstellen. Wird dieser einfache Apparat in eine Flüssigkeit getaucht, welche Quecksilber in organischer Verbindung enthält, so schlägt sich in Folge der galvanischen Zersetzung das Metall an dem Kupferpole in Gestalt eines grauen Häutchens nieder, das auf dem Kupfer gerieben dasselbe weiss färbt. Man hat dies Verfahren schon mehrfach empfohlen und es ist so empfindlich, dass es in einer Unze Eiweislösung noch $\frac{1}{10}$ Gran Sublimat anzeigt. Aus dem Fette der grauen Salbe liess sich aber hierdurch kein Qecksilber abscheiden.

Das Oxydul in der grauen Salbe haben wir daher ohne Zweifel für den wirksamen Bestandtheil derselben zu halten. Ohne ein Lösungsmittel kann aber auch das Oxydul nicht in den Körper aufgenommen werden, und dieses Lösungsmittel ist aller Wahrscheinlichkeit nach die freie Säure des Hautsekretes.

Der Schweiss sowohl, als das fettige Sekret der Talgdrüsen zeigen eine saure Reaktion und nach Anselmino ist in dem Schweiss eine beträchtliche Menge freier Essigsäure enthalten. Die Essigsäure löst das Oxydul auf und diese Flüssigkeit transsudirt leicht durch thierische Häute und durch die Zellen der Epidermis.

Ist diese Darstellung richtig, so ist *der grösste Theil des in der grauen Salbe enthaltenen Quecksilbers vollkommen wirkungslos* und es müsste sich aus reinem Oxydul eine ungleich wirksamere Salbe bereiten lassen. So verhält es sich in der That. Eine Salbe, welche auf ℥jj Fett ℥j schwarzes Quecksilberoxydul enthielt, also eben so viel, als die graue Salbe regulinisches Quecksilber enthält, wirkte auf Thiere,

denen sie eingerieben wurde, wie ein heftiges Gift und ℈j derselben führte den Tod einer Katze nach vier Tagen, den eines Kaninchens nach vier und zwanzig Stunden herbei. Eine Salbe, welche auf ℥j Fett nur gr. j Oxydul enthielt, würde ich nach einigen an Kranken damit vorgenommenen Versuchen etwa der grauen Salbe in der Art und Stärke der Wirkung an die Seite setzen.

Das Resultat, welches wir von der grauen Salbe gewonnen haben, lässt sich ohne Bedenken auch auf eine Reihe anderer Präparate ausdehnen, welche durch Zusammenreiben metallischen Quecksilbers mit verschiedenen Substanzen bereitet werden, aber für den inneren Gebrauch bestimmt sind. Hierher gehören der *aethiops per se Boerhaavii*, das *hydrargyrum cum creta ph. lond; hydr. c. magnesia ph. Dubl.*, der *aethiops graphiticus ph. Sax.*, *mercurius gummosus Plenckii*, *aethiops saccharatus*, *aethiops tartarisatus Sellii*, *pilulae coeruleae ph. angl.* Da das reguliniscbe Quecksilber die Darmschleimhaut eben so wenig, wie die äussere Haut zu durchdringen vermag, so kann die Wirkung dieser Präparate nur von einem Gehalt an Oxydul abhängen, welches durch die Verreibung gebildet und von der freien Säure des Magen- und Darmsaftes aufgelöst wird. Diese Vermuthung bestätigte sich an einem Präparate, welches durch vielstündige Verreibung von 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Zucker bereitet worden war. Der mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Auszug wurde beim Zusatz von Schwefelwasserstoff braun getrübt. Die meisten dieser Präparate sind ihrer eben so unsichern als schwachen Wirkung wegen obsolet geworden. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch die sehr ungleichen Erfolge der Quecksilbersalbe nicht bloss in der verschiedenen Receptivität der Individuen, sondern auch in der wechselnden Menge des Oxyduls begründet sind und es würde, da einmal die Individualität immer ein unberechenbares x bleibt, zur Erzielung möglichst gleichmässiger Wirkungen zu empfehlen sein, an die Stelle des zweiten x eine konstante Grösse treten zu lassen und die graue Salbe durch eine Oxydulsalbe zu ersetzen.

II.

Die giftige Wirkung der Quecksilberdämpfe ist bekannt. Kleinere Thiere sterben in einer damit angefüllten Atmosphäre

und Menschen, welche durch ihren Beruf dem fortgesetzten Einfluss derselben unterworfen sind, leiden bald an Husten und bronchitischen Erscheinungen, bald an dem eigenthümlichen Merkurialzittern, bald an Zahnfleischaffektionen und den übrigen Erscheinungen der Merkurialkachexie. Während die Zufälle der ersten Art von einer bloss örtlichen Reizung der Respirationsorgane abgeleitet werden können, deuten die letzteren entschieden auf eine Resorption, und es entsteht daher die Frage: können Quecksilberdämpfe thierische Membranen durchdringen?

Bekanntlich wird ein Goldstück, welches man über ein Gefäss mit Quecksilber aufhängt, durch die Verdunstung des letzteren sehr bald weiss. Schiebt man zwischen beide eine feine thierische Membran, so muss die Amalgamation doch vor sich gehen, falls die Membran das Hindurchdringen der Quecksilberdämpfe gestattet. Ein Gläschen, welches Quecksilber enthielt, wurde mit einem Stück Peritoneum zugebunden, die freie Fläche des letzteren mit Blattgold belegt und an einen warmen Ort gestellt. Nach Verlauf von drei Wochen war das Gold noch nicht amalgamirt und wurde es auch nicht, als das Quecksilber bis zum Kochen erhitzt und die innere Fläche des Peritonealhäutchens mit Quecksilberkügelchen beschlagen war.

Dieser Versuch beweist, *dass das Quecksilber auch in Gasgestalt nicht durch thierische Häute dringen, also auch nicht in den lebenden Körper aufgenommen werden kann.* Einige an Kaninchen vorgenommene Experimente machen es wahrscheinlich, dass eingeathmete Quecksilberdämpfe sich im Innern der Respirationsorgane kondensiren, durch die innige Berührung mit der Luft daselbst oxydirt und allmählig aufgesogen werden.

1) Ein Kaninchen wurde eine Stunde lang in einem geräumigen Kasten den Dämpfen kochenden Quecksilbers ausgesetzt. Als es herausgenommen wurde, kroch es mühsam umher, athmete sehr hastig, erholte sich aber im Laufe des Tages wieder. Am andern Morgen zeigte es eine sehr grosse Unruhe. Es wurde wieder eine Viertelstunde lang den Dämpfen ausgesetzt. Bald nachher bekam es tetanische Krämpfe und starb im dritten Anfalle derselben.

Bei der Sektion zeigten sich die Schleimhaut der Luftröhre und der Bronchen stark injicirt und in dem Bronchialschleime

Quecksilberkügelchen. In der Lunge fanden sich sehr zahlreiche Linsen — bis Stecknadelkopf grosse Hyperämien, in deren Mitte man ein weisses Knötchen bemerkte; ausserdem einige grössere rothe und graue Flecken, unter denen sich das Lungengewebe im Zustande von Hepatisation befand. Es gelang der Untersuchung mittelst Lupe und Mikroskop, als Kern mehrerer solcher Hyperämien und Hepatisationen Quecksilberkügelchen zu entdecken.

Derselbe Versuch, mehrfach angestellt, ergab immer ein gleiches Resultat.

2) Ein Kaninchen wurde eine halbe Stunde lang den Dämpfen kochenden Quecksilbers ausgesetzt. Im Laufe des Tages befand es sich sehr matt, frass nicht, athmete hastig und zitterte beständig. Am folgenden Tage war es wieder munter und blieb auch so, bis es am vierten Tage getödtet wurde. Die Bronchialschleimhaut zeigte sich unverändert; in der Lunge fanden sich zahlreiche weisse Knötchen, den Miliartuberkeln ähnlich, zum Theil noch von einem hyperämischen Saume umgeben. Das Mikroskop erkannte in den Knötchen granulirte, den Eiterkörperchen ähnliche Zellen, aber keine Quecksilberkügelchen.

Die übrigen Organe waren wie in dem vorigen Experimente unverändert.

3) Ein Kaninchen wurde in einen geräumigen Käficht gesperrt, in welchem eine 1′ lange 9″ breite Porcellanwanne voll Quecksilber aufgestellt war. Die Temperatur des Zimmers schwankte zwischen 16 und 17° R. Die ersten 14 Tage bemerkte man gar keine Veränderung; darauf aber verlor das Thier an Lebendigkeit, sass zusammengekauert, verlor den Appetit. Allmählig wurde es immer matter und der Athem hastiger; am 20ten Tage schleppte es die Hinterbeine; es kam schwarzbrauner Durchfall hinzu und am 22ten Tage war es todt. Das Blut zeigte sich locker geronnen; Magen und Darm stark ausgedehnt, und im Dickdarm schwarze flüssige Fäkalmassen. Das Lungengewebe war von durchweg compakten, mit kleinen weissen den Miliartuberkeln ähnlichen Knötchen und einzelnen linsengrossen Sugillationen durchsäet. Quecksilberkügelchen konnten nicht aufgefunden werden.

Diese Versuche beweisen, dass der eingeathmete Queck-

silberdampf sich auf der Schleimhaut der Luftwege und in den Lungenzellen zu Kügelchen verdichtet, hier Entzündung und lobuläre Hepatisationen verursacht; dass das Quecksilber später von hier verschwindet und dass nach lange fortgesetzter Einwirkung von Quecksilberdämpfen sich die Erscheinungen des Merkurialismus entwickeln. Auf welche Weise die Auflösung und Resorption der Quecksilberkügelchen geschieht, haben die Versuche freilich nicht ergeben; nur so viel kann behauptet werden; dass diess nicht ohne eine vorhergegangene Oxydation möglich ist.

In Bezug auf den letzten Versuch möge noch die Bemerkung hier Platz finden, dass die constitutionelle Quecksilberwirkung bei Kaninchen sich niemals durch Mundaffektionen kund giebt, sondern dass Lähmungen und ein schwarzbrauner Durchfall die konstantesten Symptome sind, welche eben sowohl nach der äusserlichen, wie nach der inneren Anwendung der Merkurialmittel auftreten.

Die Resultate, zu denen die vorstehenden Versuche geführt haben, lassen sich dahin zusammenfassen:

1) Das regulinische Quecksilber ist weder im flüssigen, noch im fein vertheilten, noch im gasförmigen Zustande fähig, thierische Membranen zu durchdringen.

2) Durch Verreibung von Quecksilber mit verschiedenen Substanzen bildet sich eine geringe Menge schwarzes Quecksilberoxydul, und diess ist der allein wirksame Bestandtheil der grauen Salbe und einiger anderer Präparate.

3) Die Wirksamkeit der grauen Salbe ist ungleich, weil die Menge des darin enthaltenen Oxyduls nach Alter und Bereitungsart verschieden ist.

4) Dagegen lässt sich aus reinem Oxydul ein gleichmässiges und wirksameres Präparat bereiten.

5) Quecksilberdämpfe erregen zunächst in den Lungen Entzündung; in der Folge findet von hier aus eine Oxydation und Resorption statt und es erscheinen die Zufälle des Merkurialismus.

IV.

Analyse des Chylus und des Bluts.

Von

E. Millon.

(*Compt. rend.* XXII, 817.)

Bis jetzt ist die Bestimmung der Elemente des Bluts i
nicht in Betreff seiner ganzen Masse ausgeführt worden*);
dessen hat man angenommen, dass die Zusammensetzung
selben sehr wenig von der des Albumins abweichen werde,
man bei der Analyse des Fibrins, des Serums und der Kü
chen, die es fast vollständig darstellen, eine Zusammenset:
gefunden hat, die untereinander und mit dem der übrigen
genannten Proteinverbindungen zusammenfällt. Diese Anna
wollte ich durch die direkte Analyse prüfen. Der Chylus
eine Substanz, deren Zusammensetzung der Gegenstand zah
cher Theorien gewesen; soviel ich weiss, besitzt man k
Elementaranalyse desselben.

Ich habe das arterielle Blut und den Chylus von zwei H
den analysirt, welche sehr verschiedenartigen Regimen unterw
fen gewesen waren. Der eine von ihnen erhielt Milch, so
er wollte; der andere frass eine grosse Menge Fett mit B
und Fleisch.

1. *Der mit Milch ernährte Hund.*

Ich wählte dieses einfache Regimen, um bei der Ana
des Chylus zu sehen, ob dieser eine grosse Menge von W
serstoff und Kohlenstoff zeigen würde. Wenn der Chylus,
man diess in neurer Zeit gesagt hat, die Flüssigkeit ist, in
sich die Fette befinden und elaboriren, ehe sie sich in
allgemeine Circulation ergiessen, so konnte sich diese ausw
lende Absorption hier am besten zeigen. Die absorbiren
Gefässe des Chylus-Systemes konnten den Käsestoff und den Mil

*) In Betreff dieses Punktes ist Herr Millon im Irrthum. Ve
u. a. d. Liebig's organische Chemie in Anwendung auf Physiol
Pathologie 1. Aufl. 324 Liebig's und Wöhler's Handwör
I. Art. Blut.

zucker zurückweisen, um die Butter auszuwählen. Das Blut selbst musste in Folge der Nahrung eine mittlere Zusammensetzung zeigen, in Vergleich zu dem Einfluss, den es durch specielle Nahrungsmittel erleiden muss, der sich sehr deutlich bei der Nahrung des zweiten Hundes zeigen musste.

Das Blut enthielt Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wie das Albumin; unterschied sich jedoch von diesem, durch einen grossen Ueberschuss an Sauerstoff, so dass dieses Blut als stark oxydirtes Albumin betrachtet werden könnte. Ganz analog war der Chylus zusammengesetzt, der dreimal so arm an festen Bestandtheilen wie das Blut, keine Anhäufung von Fett erkennen liess, sondern sich gleichfalls als oxydirtes Eiweiss darstellte.

2. Mit grosser Menge von Fett genährter Hund.

Hier fand sich Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wieder wie in dem Albumin; aber anstatt einen Ueberschuss an Sauerstoff zu enthalten, war ein solcher an Wasserstoff vorhanden. Dieses arterielle Blut, mit dem ersten verglichen, war ausnehmend wasserstoffreicher. Der Chylus hatte hier eine ähnliche Zusammensetzung, so dass sich von Neuem eine Uebereinstimmung in der Mischung des Chylus und der des Arterienbluts zeigte.

Diese ganz neue Art der Analyse (!), welche den Vortheil hat, mit wenigen Grammen Substanz die Operation zu gestatten muss gewiss noch mit anderen analytischen Mitteln combinirt werden, aber sie allein führt bereits zu sehr wichtigen physiologische Schlüssen.

Unter dem Einflusse von zwei verschiedenen Regimen zeigt das arterielle Blut eines und desselben Thieres sehr bedeutende Verschiedenheiten. Die erste Analyse zeigt, dass neben dem albuminösen Serum, dem Fibrin und den Blutkörperchen eine grossse Menge oxydirter Stoffe vorhanden ist, auf deren Kosten sich ohne Zweifel die sauerstoffreichen Oxydationsproducte bilden. Das zweite Blut, welches einen Wasserstoffüberschuss ergiebt, enthält gewiss dieselben oxydirten Stoffe; ihre Gegenwart wird aber verdeckt durch die Menge der fetten Substanzen, welche die Nahrung darin angehäuft hat.

Wenn man das Blut und den Chylus desselben Thiers ver-

gleicht, so findet eine grosse Analogie statt; man kann aber unmöglich eine vorherrschende Fettabsorption durch die Chylusgefässe wahrnehmen.

Bei sehr fettreicher Nahrung bieten Chylus wie Blut die Zeichen einer Fixirung des Fettes dar; im Chylus tritt das Fett in grosser Menge hervor, da es noch nicht in so grosser Masse anderer Stoffe vertheilt ist, oder sich noch nicht abgelagert hat.

V.

Eine neue, im Fleische des Ochsen aufgefundene Zuckerart.

Von

J. Scheerer.

(Auszug aus den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg. Bd. I, S. 51.)

Bereits früher veröffentlichte Scheerer eine Notiz über das Vorkommen flüchtiger Säuren der Buttersäure-Gruppe in der Fleischflüssigkeit*). Als nämlich nach Auskrystallisation des Kreatins aus der mit Barytwasser eingedampften Fleischflüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure entfernt wurde, entstand ein an Butter erinnernder Geruch. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab ein deutlich sauer reagirendes Destillat, welches mit Kalk und Baryt gesättigt Salzmassen lieferte, die auf Essigsäure, Buttersäure und Ameisensäure deuteten. — Seitdem fand Scheerer in dem Fleische eine *neue Zuckerart.*

Wird nämlich die von der Destillation in der Retorte rückständige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser die Reste der noch vorhandenen flüchtigen Säuren auf, und alle freie Milchsäure. Wird die Flüssigkeit darauf mit Alkohol versetzt, so krystallisirt schwefelsaures Kali, sehr viel weniger schwefelsaures Natron heraus. Abgegossen und von Neuem mit Alkohol

*) *Annal.* der Chem. und Pharm. LXIX, 196.

gemischt wird die Flüssigkeit milchig; nach einigen Tagen sind obige Salze von Neuem herauskrystallisirt, und dazwischen in der Form des natürlichen Gypses Krystalle von oft 3—4 Linien Länge, sie verbrennen ohne Rückstand. Sie können sehr leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden, und bilden dann grosse, dem zwei- und zweieigliedrigen Systeme angehörende Krystalle oder sternförmige Gruppen; sie verwittern an der Luft, noch leichter über Schwefelsäure und im Wasserbade; dabei verlieren sie 16 % Wasser.

Sie schmecken schnell und deutlich süss; zeigen jedoch weder die Trommer'sche noch die Pettenkofer'sche Zuckerprobe. Entwässert verändern sie sich nicht, bis 210° erhitzt. Darüber schmelzen sie, und erstarren langsam zu nadeliger Krystallmasse oder schnell, hornartig amorph. Beim Umkrystallisiren nehmen sie die 16 % Wasser wieder auf.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

		1.	2.
12 C	40,00	40.247	40,000
12 H	6,67	6,672	6,720
12 O	53,33	53.081	53,280
	100,00	100,000	100,000.

Im wasserfreien Zustande hat der Stoff also die Zusammensetzung des krystallisirten Milchzuckers. Im krystallisirten besteht er aus $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$.

Zusammensetzung und süsser Geschmack charakterisiren den Stoff deutlich als eine Zuckerart; Scheerer nennt ihn *Inosit*.

Mit Hefe versetzt geht der Inosit nicht in geistige Gährung über, scheint aber leicht mit Fleischfaser oder Käsestoff der Milch- und Buttersäure-Gährung zu unterliegen.

Scheerer ist der Meinung, dass der Inosit sich aus den Amylaceis und übrigen Kohlenhydraten bilde, wo er dann weiter sich in Milchsäure, und aus dieser in Butter- und Essigsäure, vielleicht in Ameisensäure umwandeln mag; diese werden wohl weiter oxydirt, da sie nicht im normalen Harne auftreten.

Dass Milchsäure auf diese Weise sich weiter zersetzen kann, fand Scheerer, indem er nach Bensch's Methode aus Rohrzucker, Kreide, Käse, saurer Milch und Weinsteinsäure Milchsäure darstellte.

Nach Entfernung des milchsauren Kalkes blieb das Gemenge zur Bildung von Buttersäure stehen, diese aber hatte sich nach einigen Wochen fast vollkommen in Essigsäure und in eine das Silberoxyd sehr leicht reducirende zersetzt.

Scheerer glaubt aus dem Vorkommen des Inosits die Bildung des Milchzuckers bei völliger Fleischnahrung, welche Clemm, gegen Dumas, und auch Bensch*) nachwies, erklären zu können**).

VI.

Chemische Notizen.

1. *Schweiss in der Cholera.*. Doyère fand, dass der klebrige Schweiss der Cholerakranken, gesammelt von Stirn, Wange, Armen die Eigenschaft besitzt, das Kupferoxyd in der Kalilösung zu Oxydul zu reduciren. Ob die Substanz Zucker gewesen sei, liess sich nicht mit völliger Sicherheit entscheiden. Der nicht klebrige Schweiss, das Blutserum, der Urin und die Sedes zeigten nicht die Reduktion; dagegen gab die ausgebrochene Flüssigkeit, welche nach Genuss von Selterser-Wasser entleert war, einen reichlichen Niederschlag. *C. R. XXIX*, [illegible].
Poirson machte in Folge dieser Mittheilungen einige Untersuchungen mit dem klebrigen Schweisse und glaubt bestimmt Zucker in demselben aufgefunden zu haben. ibid. 423.

2. *Hippursäure im Blute.* F. Verdeil und Ch. Dollfus haben im Rindsblut die Gegenwart der Hippursäure nachgewie-

---

*) Lieb Ann. ,LXI, 221.

**) Ob dem merkwürdigen Körper, den Herr Scheerer entdeckt hat, wegen seines süssen Geschmackes und seiner Zusammensetzung allein der Name eines Zuckers beigelegt werden könne, ist mir sehr fraglich. Der Mangel an geistiger Gährungsfähigkeit, die Wirkungslosigkeit auf die Kupferprobe sprechen gegen den Charakter der Zuckerarten. Wenn durch Behandlung mit Schwefelsäure diese Reaktion nicht erzeugt wird, ferner wenn die Substanz nicht auf das polarisirte Licht wirkt, wird sie wohl nicht als Zucker zu betrachten sein. Ich erinnere hierbei übrigens an das normale Auftreten des Traubenzuckers im thierischen Organismus. Dies. Journ. XLVI, 117. Md.

n; sie erhielten die Substanz zwar nicht in der Menge, dass e eine Analyse mit derselben anstellen konnten, indessen stimm-n Form, Löslichkeit, Verhalten in der Hitze u. s. w. völlig mit r Hippursäure überein. *C. R. XXIX, 789.*

3. *Ueber die Respiration und die Temperatur der an r Cholera Erkrankten.* *) Doyère hat seine Untersuchungen er diesen Gegenstand weiter fortgesetzt.

In Beziehung auf die Kohlensäure-Menge in der ausgeath-eten Luft und die entwickelte Wärme, sind zwei bestimmt schiedene Perioden zu unterscheiden. In der ersten sind beide gleichartiger Abnahme; es ist diess der Beginn des Kältesta-ums, welches zum Tode führt, und das Kältestadium mit dem rauf folgenden, wenn die Krankheit einen günstigen Verlauf mmt. Die Kohlensäuremenge in dieser Periode des Kältesta-ums schwankt zwischen 1—2 p. C.; tritt die günstige Reak-n ein, so hebt sie sich bis auf 2 und 2,5 p. C. ohne 3 p. C. zu reichen, wenn nicht zugleich Reconvalescenz eintritt. Das Sin-n der Menge der ausgehauchten Kohlensäure ist immer ein ses Zeichen. In einem durch die Heftigkeit ausgezeichneten ll, fiel die Kohlensäure-Menge auf 0,3 p. C. Die Asphyxie lt Doyère für ein secundäres Phänomen, und die Erscheinung r Kälte für die Folge äusserlicher Abkühlung. Beide entstehen rch Mangel an Circulation, und nicht durch eine wesentliche ränderung in dem Process der Respiration. Die ausgeathmete ft ist die, welche normal ausgeathmet wird, nur gemengt mit ehr atmosphärischer Luft.

Die zweite Periode ist ausgezeichnet durch das umgekehrte rhältniss, welches zwischen dem Wärmezustand und der re-iratorischen Verbrennungs-Erscheinung besteht. Es ist diess e Periode des Todes: sie beginnt eine oder mehrere Stunden r Eintritt desselben, die Agonie. Während die Respiration kt wie in dem Kältestadium, so tritt eine lebhafte Erwärmung n, mit oder ohne Schwankungen. Die Erwärmung ist entwe-r allgemein, oder eine nur innere; sie beträgt 1—2°; aber ch oft mehr als 5°. Die Leiche einer Frau, welche bereits Stunden todt war, und 4 Stunden in ein einfaches Tuch ge-llt, dann eine halbe Stunde nackt im Leichensaal gelegen

*) Vergl. *Journ. XLVII, 458.*

hatte, zeigte im Becken noch eine Temperatur von 41,7°, die Haut des Thorax war noch 33,4. Fünf Stunden vor dem Tode war die Temperatur der Achselhöhle 37,2°, die des Zimmers 23—24°.

Daher der Glaube, die Choleraleichen erwärmten sich; es ist diess aber die Erwärmung kurz vor dem Tode, und die langsame Abkühlung. In vielen Fällen stieg das Thermometer bis zum Augenblicke des Todes, und blieb darnach ziemlich lange, 15—30 Minuten, constant. Diese Erscheinung ist übrigens der Cholera nicht allein eigenthümlich, sie tritt auch im Typhus ein. Unter den Respirationsprodukten in der Cholera ist kein anderes, welches nicht auch in der normalen Respiration aufträte.

VII.
Ueber die Nitroferrocyanverbindungen (Nitroprussides), eine neue Klasse von Salzen.

Von

Dr. *Lyon Playfair.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

(Im Auszuge.)

Bei einer Untersuchung über die Constitution der Eisencyanüre, war es nothwendig, die eigenthümliche Wirkung der Salpetersäure auf das gelbe Blutlaugensalz zu untersuchen. Diese Untersuchung veranlasste die Endeckung einer eigenthümlichen Klasse von Verbindungen, welche den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung ausmachen. Thomson analysirte (Gmelins Handbuch, IV, 370) die Gasarten, die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Blutlaugensalz entstehen, und fand dieselben bestehend aus Stickstoff, Cyan, Stickoxyd und Kohlensäure, während der Rückstand aus salpetersaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Kali bestand. Doebereiner bemerkte (Schw. *Journ. XXVI, 305.*), dass vor der vollständigen Zersetzung des

Cyanürs eine caffeebraune Flüssigkeit erzeugt werde, welche nach dem Neutralisiren Eisenoxydulsalze mit blauer Farbe fällt. Gmelin fand (Ann. der Chemie und Pharm. XXVIII, 57), dass die von Doebereiner bemerkte caffeebraune Flüssigkeit durch Zusatz eines Schwefelmetalles der Alkalien prächtig purpurroth oder blau gefärbt werde. Campbell folgerte, bei Wiederholung der Versuche Gmelins (dessen Handb. I, 167), dass die purpurrothe Farbe dieser Flüssigkeit von der Entstehung von Schwefelstickstoff herrühren möchte, während Gregory zu gleicher Zeit beim Mischen mit einer weingeistigen Kalilösung eine amäthystrothe Farbe bemerkte. Als endlich Smee (Phil. Magaz. XVII, 194) die Wirkung der Salpetersäure auf die Eisencyanüre prüfte, fand derselbe, dass Ferridcyan gebildet werde und Stickoxyd sich entwickele. So weit geht unsere Kenntniss hinsichtlich dieses Gegenstandes.

Wenn eine Lösung von Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht wird, so erzeugt sich die von Doebereiner beschriebene caffeebraune Lösung. Setzt man zu dieser sauren Lösung Schwefelkalium, so entsteht ein Absatz von Schwefel und die Flüssigkeit nimmt eine rothe, violette bis blaue Färbung an. Durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Kali erhält sie die Eigenschaft durch ein lösliches Schwefelmetall intensiv purpurroth gefärbt zu werden, so dass durch diese Färbung die Nitroferrocyanüre das empfindlichste Reagens auf die geringste Spur eines löslichen Schwefelmetalles abgeben. Die Einwirkung von Salpetersäure auf das trockne Salz ist ähnlich, aber heftiger als die auf die Lösung desselben; zuerst entwickelt sich Stickoxyd, darauf Cyan, Blausäure und ein stechend riechendes Gas, vielleicht Cyansäurehydrat. Die dunkelroth gefärbte Lösung setzt nach dem Erkalten salpetersaures Kali und eine weisse Substanz ab, die weiter unten beschrieben werden wird. Die rothe Lösung fällt Eisenoxydulsalze mit dunkelblauer Farbe; nach mehrtägigem Stehen oder nur nach dem Erhitzen werden diese Salze dunkelgrün, zuweilen auch grau gefällt. Durch Kupfersalze entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. — Es wurde versucht, ob mit Stickoxyd gesättigtes Cyankalium die Eigenschaft habe, mit Schwefelmetallen die eigenthümliche Färbung zu erzeugen. Stickoxyd wird in der That leicht von Cyankalium absorbirt, *die Lösung* wird roth und es setzt sich

eine schwarze, dem Paracyan ähnliche Substanz ab. Diese rothe Lösung gab mit einem Schwefelmetall gemischt, keine Färbung. Als die rothe Lösung durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul in eine Cyaneisenverbindung verwandelt worden war, entstand sogleich mit einem löslichen Schwefelmetall die purpurrothe Färbung. Dieselbe Färbung wurde bei Anwendung einer Cyaneisenverbindung erhalten, die mit gewöhnlichem Cyankalium und einer mit Stickoxydgas gesättigten schwefelsauren Eisenoxydullösung dargestellt worden war. Aus diesen Versuchen folgt, dass Stickoxydgas eine der wesentlichsten Bedingungen der erwähnten Umwandlung der Cyaneisenverbindungen ist.

Stickoxydgas bewirkt, wenn es durch eine Lösung von Blutlaugensalz geleitet wird, keine merkliche Veränderung. Wird aber die Lösung mit so viel Säure gemischt, als nothwendig ist, um die alkalische Base aufzunehmen, so wird Stickoxydgas in der Wärme in grosser Menge absorbirt und die Flüssigkeit giebt darauf mit Schwefelmetallen eine intensive Färbung. Ferrocyanblei oder ein anderes Ferrocyanmetall verhielt sich ähnlich. Daraus schien hervorzugehen, dass diese eigenthümliche Verbindung durch reine Ferrocyanwasserstoffsäure hervorgebracht werden könne. Diese Säure wurde durch Zersetzen des Ferrocyanbleis vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Die filtrirte Säure erlitt in der Kälte durch Stickoxyd keine Veränderung, wohl aber, wenn die Lösung vor dem Durchleiten des Gases im Wasserbade erwärmt worden war. Diese Veränderung besteht in der Umwandlung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridcyanwasserstoffsäure:

$$4(FeCy_3+2H)+NO_2=2(Fe_2Cy_6+3H)+2HO+N.$$

Bis zu der vollständigen Umwandlung war keine Färbung auf Zusatz eines Schwefelmetalles zu bemerken. Wenn aber bei fortgesetztem Hindurchleiten von Stickgas die Säure mit Eisenchlorid kein Berlinerblau mehr gab, so erschien nach dem Neutralisiren mit Schwefelmetallen die eigenthümliche Färbung. Die erhaltene Säure gab eben so wie die Ferridcyanwasserstoffsäure mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag. Dieser blaue Niederschlag wurde blässer, als das Gas nach längerer Zeit durch die heisse Lösung geleitet worden war; letztere gab endlich auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes einen Niederschlag von *sehr hellblauer* Farbe. Diese Flüssigkeit war die Säure der

neuen Klasse von Verbindungen, welche durch Neutralisation der Säure mit den Basen erhalten wurden. Leichter und in grössrer Menge wurden diese Verbindungen durch Oxydation der Cyaneisenverbindungen mit Salpetersäure, und darauf folgende Trennung der Nitroferrocyanverbindungen von den Ferridcyanverbindungen dargestellt.

Folgende Methode erschien als die beste zur Darstellung des Nitroferrocyankaliums. Käufliche Salpetersäure wurde mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und diejenige Quantität dieser Flüssigkeit ausgemittelt, die nothwendig war, um 53,3 Grm. kohlensaures Natron (ein Aequivalent) zu sättigen. Diese Menge bezeichnet ein Aequivalent. Darauf werden 422 Grm. gepulvertes Ferrocyankalium in einem passenden Gefässe mit 5 Aequivalenten der Säure übergossen. Die anfänglich milchige Mischung nimmt bald eine caffeebraune Färbung an und es entwickelt sich Gas in reichlicher Menge. Nach beendigter Lösung enthält dieselbe Ferridcyankalium, gemengt mit Nitroferrocyankalium und salpetersaurem Kali; dieselbe wird im Wasserbade erwärmt, bis mit schwefelsaurem Eisenoxydul kein blauer, sondern ein dunkelgrüner Niederschlag entsteht. Beim Erkalten scheidet sich salpetersaures Kali und eine mehr oder minder grosse Quantität eines eigenthümlich weissen Körpers ab. Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge wird darauf mit kohlensaurem Kali oder Natron gesättigt und bis zum Sieden erhitzt; die von dem dunkelgrünen oder braunen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist von dunkelrother Farbe und enthält die Nitroferrocyanverbindung und salpetersaures Salz. Letzteres wird durch Krystallisirenlassen getrennt. Rothes Blutlaugensalz lässt sich zu dieser Darstellung eben so wie gelbes Blutlaugensalz anwenden. — Versuche in der Absicht angestellt, die Quantität der sich bildenden Nitroferrocyanverbindung zu ermitteln, zeigten, dass der Process annährend durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$8(FeCy_3 + 2K) + 19(HO,NO_5) = 16(KO,NO_5) + (Fe_5Cy_{12}, 3NO + 5H) + FeCy + Fe_2O_3 + 2CyH + 9Cy + 12HO.$$

Es wurde oben angegeben, dass unter den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz sich entwickelnden Gasen Kohlensäure anzutreffen sei. Versuche zeigten, dass diese Kohlensäure ein Oxydationsprodukt der erwähnten sich abscheiden-

den weissen Körper sei. Der weisse Körper selbst war *Oxamid**), das durch die Vereinigung von einem Aequivalent Cyan mit 2 Aeq. Wasser in *statu nascenti* entstanden zu sein scheint ($Cy + 2HO = 2CO + NH_2$). Die Entstehung des Oxamids als Oxydationsprodukt ist gewiss interessant und geeignet, die Richtigkeit der rationellen Formel des Oxamids in Zweifel zu ziehen.

Allgemeine Bemerkungen über die Nitroferrocyanverbindungen. Die Nitroferrocyanverbindungen sind Salze mit so charakteristischen Eigenschaften, dass dieselben mit keiner bekannten Reihe von Verbindungen verwechselt werden können. Sie sind fast alle dunkelroth gefärbt, in Wasser leicht löslich und ertheilen der Lösung eine dunkelrothe Färbung. Alkohol schlägt diese Salze nicht aus ihren Lösungen nieder. Die löslichen Nitroferrocyanverbindungen krystallisiren leicht und geben deutliche, bestimmbare Krystalle. Die Nitroferrocyanverbindungen des Kupfers, Zinks, Eisens, Nickels, Kobalts und Silbers sind entweder ganz oder fast unlöslich. Folgende Tabelle zeigt einige charakteristische Reaktionen einer löslichen Nitroferrocyanverbindung.

Reagens.	*Reaktion.*
Schwefelmetalle der Alkalien	prächtig purpurrothe Färbung;
Schwefelwasserstoff	Berlinerblau, eine Ferrocyanverbindung und ein eigenthümlicher Körper;
Neutrale Bleioxydsalze	keine Veränderung;
Basische Bleioxydsalze	weisser Niederschlag;
Quecksilberoxydsalze	keine Veränderung;
Zinnoxydul- und oxydsalze	keine Veränderung;
Zinkoxydsalze	hellgrau gefärbter Niederschlag;
Kupferoxydsalze	hellgrüner Niederschlag;
Nickeloxydulsalze	schmutzig weisser Niederschlag
Kobaltoxydulsalze	fleischfarbiger Niederschlag;

*) Es wird gewöhnlich in den Lehrbüchern der Chemie bei der Beschreibung des Oxamids angeben, dass dasselbe durch alle Säuren in Oxalsäure und Ammoniak umgewandelt werde. Ich habe aber gefunden, dass sich das Oxamid leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung unverändert durch Wasser gefällt wird.

Eisenoxydulsalze	hellgrauer Niederschlag;
Eisenoxydsalze	keine Veränderung;
Aetzende Alkalien	machen die rothen Lösungen orangegelb.

Die purpurrothe Färbung, die auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalles erzeugt wird, ist für die Nitroferrocyanverbindungen charakteristisch. Diese Verbindungen sind daher ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Schwefelmetalle, welche dadurch selbst dann noch angezeigt werden, wenn die gewöhnlichen Reagentien ihre Gegenwart nicht mehr angeben. Die löslichen Nitroferrocyanverbindungen werden durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt; Eisenoxyd, Berlinerblau, Schwefel, eine Ferrocyanverbindung und ein eigenthümlicher schwefelhaltiger Körper sind die Producte dieser Zersetzung. Die Alkalien zersetzen die löslichen Nitroferrocyanverbindungen, wenn die Lösungen beider siedend gemischt werden; es bilden sich in diesem Falle Eisenoxyd, Stickstoff, eine Ferrocyan- und eine untersalpetersaure Verbindung. Ueberschüssiges Ammoniak zersetzt selbst in der Kälte die löslichen Nitroferrocyanverbindungen, es entwickelt sich Stikstoff und eine nicht krystallisirte, schwarze Substanz bleibt als Produkt der Zersetzung zurück. Schweflige Säure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze sind auf die Nitroferrocyanverbindungen ohne Einfluss. Wohl aber werden diese Körper beim Sieden mit Schwefelsäure zersetzt; bei dieser Zersetzung ist die eigenthümliche durch Schwefelmetalle hervorgebrachte Färbung zu bemerken. Chlor ist ohne Einwirkung. Berlinerblau löst sich in einer Lösung der Nitroferrocyanverbindungen auf und bildet mit derselben eine blaue Flüssigkeit. Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr permanent und erleiden in ihrer Lösung keine Veränderung, weder wenn dieselbe der Luft ausgesetzt noch bis zum Sieden erhitzt wird. Andere hingegen, wie die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Baryum, Calcium und Ammonium zersetzen sich zum Theil.

Nytroferrocyanwasserstoffsäure. Diese Säure wird dargestellt entweder aus dem Silbersalz durch Zersetzen mit Salzsäure, oder aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Im unreinen Zustande lässt sie sich darstellen, indem man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroferrocyankalium

mit einem gleichen Volumen Alkohol mischt und die Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure fällt. Die auf diese Weise dargestellte Säure ist eine dunkelrothe, sehr saure Flüssigkeit. Durch Aether wird sie nicht, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure, gefällt. Sie zersetzt sich zum Theil bald unter Entwickelung von Blausäure und Absatz von Eisenoxyd. Nach beendigter Zersetzung giebt die Flüssigkeit, wenn sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft wird, Krystalle der Säure, die ungefähr 2—3 p.C. Unreinigkeiten, wahrscheinlich Cyaneisen enthalten, die durch Umkrystallisiren nicht abgeschieden werden können. Die krystallisirte Säure ist von dunkelrother Farbe und von sehr saurem Geschmack. Sie zerfliesst eben so leicht als Chlorcalcium und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Im Wasserbade kann sie ohne Zersetzung getrocknet werden, während ihre wässrige Lösung sich in der Siedehitze zersetzt. Die bei 100° getrocknete krystallisirte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch	Theorie	Aequivalente
Eisen	23,80	24,26	5
Kohlenstoff	24,80	24,95	24
Wasserstoff	1,72	1,90	11
Stickstoff	36,73	36,39	15
Sauerstoff	12,95	12,50	9
	100,00	100,00	

Das *Natronsalz* wird am besten durch Zersetzen von Nitroferrocyankupfer oder -eisen mittelst Natron, Filtriren und Abdampfen dargestellt. Es krystallisirt in schönen rubinrothen Säulen, und hat mit dem rothen Blutlaugensalz grosse Aehnlichkeit; es zerfliesst nicht, löst sich aber leicht in Wasser und wird durch überschüssiges Alkali zersetzt. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel Fe_5Cy_{12} 3NO, 5Na + 10HO.

Das *Kalisalz* wird dargestellt, entweder durch die Einwirkung der Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz, oder durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali, oder durch Zersetzen von Nitroferrocyankupfer oder -eisen mittelst Kali.

Diese Verbindung ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar; es setzt sich meist amorph ab, kann aber auch bei einiger Sorgfalt in Krystallen erhalten werden.

Durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung nicht fällt. Mit Aetzkali geht es eine Verbindung ein, von welcher

später die Rede sein wird. Durch Wasserstoffgas in *statu nascenti*, Chlor und schweflige Säure wird es nicht verändert. Es ist ein wenig zerfliesslich und nimmt am Lichte ein grünliches Aussehn an; seine Lösungen setzen mit der Zeit Berlinerblau ab und werden zum Theil zersetzt. Die Krystalle sind von dunkelrother Farbe. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel: Fe_5Cy_{12} 3NO, 5K 3HO.

Das *Barytsalz* wird durch Zersetzen des Nitroferrocyankupfers durch Aetzbaryt dargestellt. Beim Filtriren läuft eine dunkelroth gefärbte Lösung ab, aus welcher sich beim Abdampfen unter der Luftpumpe Krystalle absetzen. Es ist von dunkelrother Farbe, in Wasser leicht löslich und nicht zerfliesslich. Beim Sieden der Lösung setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der dem Eisenoxyd ähnlich sieht, aber Baryt enthält. Die Analysen des getrockneten Salzes führten zu den Formeln Fe_5Cy_{12}3NO, 5Ba + 15HO und Fe_2Cy_5NO, Ba_2 + 6HO.

Das *Silbersalz* wird aus einer löslichen Nitroferrocyanverbindung und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Im getrockneten Zustand ist es von fleischrother Farbe. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Salpetersäure. Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Nitroferrocyanwasserstoffsäure und Chlorsilber. Durch ätzende Alkalien wird es zersetzt, durch Ammoniak aufgelöst; aus der Lösung setzen sich weisse, glänzende Krystalle einer Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak ab. Beim Sieden des Silbersalzes mit Ammoniak findet vollständige Zersetzung statt, Die Analyse des Silbersalzes führte zu der Formel Fe_5Cy_{12} 3NO, Ag_5 + 2HO.

Das *Kupfersalz* wird durch doppelte Zersetzung dargestellt; es ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem. Es ist von blassgrüner Farbe, die in eine graue übergeht, wenn das Salz noch feucht dem Lichte ausgesetzt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und wird durch ätzende Alkalien zersetzt. Die Formel des Kupfersalzes ist Fe_5Cy_{12}3NO, Cu_5+HO.

Das *Eisensalz* wird aus einem löslichen Nitroferrocyanmetall und schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Es ist von lachsrother Farbe, in Wasser fast unlöslich, leichter löslich in Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert worden ist. Durch ätzende Alkalien wird es zersetzt. Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist $Fe_5Cy_{12}3NO\ Fe_5 + 8HO$.

Die *Zinkverbindung,* ebenfalls durch doppelte Zersetzung erhalten, ist von röthlicher Farbe, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Die Analyse führte zu der Formel $Fe_5Cy_{12}3NO\ Zn_5 + 2HO$.

Ueber die Veränderungen, welche einige Nitroferrocyanverbindungen in ihren Lösungen in der Wärme oder beim Aufbewahren erleiden. Die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Ammonium, Baryum und Calcium setzen, wenn ihre Lösungen erwärmt oder längere Zeit aufbewahrt werden, Berlinerblau oder Eisenoxyd ab.

Die rückständigen Flüssigkeiten geben beim Abdampfen Krystalle, die dasselbe Ansehn und oft dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Substanz haben. Die Analyse zeigt aber, dass ihre Zusammensetzung eine andere, und dass das Eisen, oder das electronegative Metall in einem grösseren Verhältniss als in dem der Aequivalente in Bezug auf das elektropositive Metall darin enthalten ist. Der Unterschied in der Zusammensetzung ist aber nicht bedeutend genug, um eine wesentliche Verschiedenheit in den allgemeinen Eigenschaften zu bewirken. In der That wird die Differenz nur durch anhängende Unreinigkeit, wahrscheinlich durch Cyaneisen bewirkt, das weder durch Krystallisiren und Fällen, noch durch Digestion mit Salpetersäure, oder durch ein anderes gebräuchliches Reinigungsmittel entfernt werden kann. Diese Verunreinigung scheint von der Verbindung $Fe\,Cy_2$ oder vielleicht auch $FeCy + HCy$ herzurühren. Das Verhältniss desselben ist gewöhnlich $2(FeCy_2)$ auf sieben Aequivalente der Nitrocyaneisenverbindung $(7(Fe_5Cy_{12}3NO + 5R) + Fe_2Cy_4)$. Einige Verbindungen, wie die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Ammonium und Calcium konnten nicht frei von dieser Beimengung dargestellt werden, diese beiden Verbindungen finden deshalb hier Erwähnung.

Die *Ammoniumverbindung.* Wird Ammoniak zu einem Ueberschusse des Nitroferrocyaneisens gesetzt, so wird letzteres zersetzt und während der Zersetzung Stickgas in reichlicher Menge entwickelt. Beim Abdampfen der dunkelrothen Lösung unter der Luftpumpe, wird ein sehr krystallisirbares Salz erhalten, das sich selbst beim Trocknen über Schwefelsäure im *leeren Raume* zersetzt und blau wird. Dieses Salz ist wahr-

scheinlich die Ammoniumverbindung. Wird die Lösung desselben erhitzt, so setzt sich Berlinerblau ab, und die filtrirte Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle, die so dunkelroth sind, dass sie fast schwarz erscheinen. Die Analyse derselben führte zu der Formel $Fe_5Cy_{12}3NO, 5H_4N + 2HO$.

Die *Calciumverbindung* wird durch Zersetzen des Nitroferrocyaneisens oder -kupfers mit Kalkmilch dargestellt. Man erhält nach dem Filtriren eine dunkelrothe Lösung, aus der sich beim Abdampfen Berlinerblau absetzt. Wenn man die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung abdampft, so erhält man Krystalle von dunkelrother Farbe und vielem Glanze, deren Analyse zu der Formel $Fe_5Cy_{12}3NO, Ca_5 + 5HO$ führte.

Verändertes Barytsalz. Wenn eine Lösung von Nitroferrocyanbaryum bis zum Sieden erhitzt wird, so setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der Eisen und Baryum enthält. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung krystallisirt beim Abdampfen in pyramidalen oder prismatischen Krystallen. Das nun entstandene Salz hat keine constante Zusammensetzung.

Verändertes Natronsalz. Die Analysen der krystallisirten Nitroferrocyanwasserstoffsäure so wie die Verbindungen derselben mit Ammonium und Baryum und des daraus dargestellten Silbersalzes zeigen eine Uebereinstimmung des Eisengehaltes. Das Eisen ist in allen diesen Verbindungen ungefähr $\frac{1}{2}$ p. C. im Ueberschusse vorhanden, nicht jedoch in hinreichender Menge, um dasselbe als zur atomistischen Zusammensetzung gehörig zu betrachten. Um zu erfahren, ob diese Uebereinstimmung auch bei dem Natronsalz stattfinde, wurde das Silbersalz mit Salzsäure zersetzt, die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft. Die Analyse zeigte, dass auch bei dem Natronsalz der Eisengehalt mit dem der übrigen Salze übereinstimmend war.

Einwirkung der ätzenden Alkalien auf die Nitroferrocyanverbindungen. Wenn die Lösung eines ätzenden Alkalis zu der Lösung einer Nitroferrocyanverbindung gebracht wird, so geht die dunkelrothe Farbe der Lösung in eine orangegelbe über. Bei gehöriger Verdünnung beider Lösungen findet weder Absatz von Eisenoxyd noch Entwickelung von Ammoniak statt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich die wässrige Lösung eines neuen Salzes aus. Dieses Salz kann im trocknen Zustande auf

folgende Weise erhalten werden. Nitroferrocyankalium wird in Wasser gelöst, zu der Lösung das doppelte Volumen Alkohol und dann Aetzkalilösung gesetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, darauf zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Dieses Salz ist von gelber Farbe und krystallinischem Aussehen, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Bleisalze werden durch dasselbe gelb, Eisensalze bräunlich gelb, Kupfersalze braun gefällt. Durch Zusatz einer Säure wird das überschüssige Kali entfernt und es bleibt Nitroferrocyankalium in Lösung; das Salz ist demnach eine Verbindung von Nitroferrocyankalium mit Kali. Es krystallisirt nicht im leeren Raume, die Lösung zersetzt sich unter Absatz von Eisenoxyd und es entwickelt sich ein Gas, das die Schwefelsäure unter der Luftpumpe roth färbt. Beim Erhitzen entwickelt das Salz Stickoxyd und Ammoniak, und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Wird die wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so findet vollständige Zersetzung statt und es bilden sich Ferrocyanid, Eisenoxyd, salpetrigsaures und oxalsaures Kali. Die Analyse führte zu der Formel $Fe_5Cy_{12}3NO, K_5 + 4KO + 8HO$. Die analoge Natronverbindung hatte die Formel $2(Fe_5Cy_{12}\ 3NO, Na_5) + 9NaO$. Die Zersetzung dieser Verbindungen lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

4 Aequiv. Ferrocyannatrium	$Fe_8Cy_{24}Na_{16}$		
3 Aequiv. salpetrigs. Natron		Na_3	N_3O_{12}
1 Aequiv. Eisenoxyd	Fe_2		O_3
3 Aequiv. Stickstoff			N_3
2 Aequiv. Nitroferrocyannatrium + 9 Aeq. Natron =	$Fe_{10}Cy_{24}Na_{19}N_6O_{15}$.		

Einwirkung der löslichen Schwefelmetalle auf die Nitroferrocyanverbindungen. Es ist wiederholt angegeben worden, dass Nitroferrocyankalium oder Natrium mit einem löslichen Schwefelmetall gemischt, eine prächtig purpurrothe Lösung erzeugt. Diese Färbung ist aber nur vorübergehend und kann in einer wässrigen Lösung nicht aufbewahrt werden. Die purpurrothe oder blaue Verbindung lässt sich aber in festem Zustande darstellen, wenn weingeistige Lösungen der beiden Salze angewendet werden. Zu diesem Zwecke wird Nitroferrocyannatrium in der möglichst kleinen

Menge Wasser gelöst, die Lösung mit der 4—5fachen Menge Alkohol gemischt und dazu eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium (durch Reduktion von schwefelsaurem Natron mittelst Wasserstoff erhalten) gesetzt. Die gemischten Flüssigkeiten nehmen sogleich eine purpurrothe Färbung an. Beim Schütteln fällt die wässrige Lösung der purpurrothen Verbindung in öligen Tropfen zu Boden. Nach vollständigem Absetzen wird der Alkohol abgegossen und die blaue Lösung wiederholt mit Alkohol gewaschen. Darauf bringt man dieselbe so schnell wie möglich unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, wo sie bald fest wird. Diese blaue Verbindung giebt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen prächtig purpurrothen Niederschlag, der aber beim Auswaschen zersetzt wird.

Die bei 100° getrocknete purpurrothe Verbindung enthielt vor ihrer vollständigen Zersetzung:

Eisen	14,05
Natrium	18,33
Schwefel	6,59
Kohlenstoff	14,98
Wasserstoff	1,51
Stickstoff / Sauerstoff	44,54
	100,00

Sie liesse sich demnach durch die Formel $2(Fe_5Cy_{12}3NO + 8Na + 3S)$ ausdrücken. Zwei Aequivalente dieser Verbindung zerlegen sich beim Sieden mit 2 Aeq. Wasser in folgende Producte:

7 Aequiv. Ferrocyannatrium $= 7(Na_2FeCy_2)$
1 Aequiv. Rhodannatrium $= NaCyS_2$
1 Aequiv. salpetrigsaures Natron $= NaO,NO_3$
1 Aequiv. Eisenoxydul-oxyd $= Fe_2O_3 + FeO$
4 Aequiv. Schwefel $= 4S$
2 Aequiv. Blausäure $= 2\ CyH$
2 Aequiv. Stickstoff $= 2N$.

Hinsichtlich der rationellen Formel der blauen Verbindung lassen sich zwei Ansichten geltend machen. Nach der einen ist dieselbe zusammengesetzt aus Nitroferrocyannatrium und 3 Aeq. Schwefelnatrium:

$$Fe_5Cy_{12}3NO,5Na + 3NaS + 6HO;$$

nach der anderen ist in der vorstehenden Formel der Sauerstoff in dem Stickoxyd durch Schwefel vertreten:

$$Fe_5Cy_{12}3NaS,5Na + 3NaO + 6HO.$$

Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Nitroferrocyanverbindungen. Schwefelwasserstoff zerlegt die löslichen Nitroferrocyanverbindungen. Die Zersetzungsproducte lassen sich am besten auf folgende Weise beobachten. Nitroferrocyannatrium wird in der möglich kleinsten Menge Wasser gelöst, zu der Lösung die 3=4fache Menge Alkohol gesetzt und durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es werden nach und nach Schwefel, Berlinerblau und Ferrocyankalium niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung hat eine rotholivenbraune Färbung angenommen. Wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases aufgehört hat, so giebt die darüber stehende bräunliche Flüssigkeit mit Schwefelmetallen keine Färbung mehr. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade setzen sich Eisenoxyd und Schwefel ab. Wird dieselbe unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man kleine schwarze Nadeln, die indess ein Zersetzungsproduct zu sein scheinen.

Ueber die Constitution der Nitroferrocyanverbindungen.

In Bezug auf die Constitution der Nitroferrocyanverbindungen lässt sich folgende Vorstellung machen. Nimmt man die Sättigungscapacität der Prussinverbindungen eben so wie die der Phosphorsäure verschieden an, so hat man:

Vierbasische Prussinverbindungen $Fe_2Cy_6 + 4R$ Formel der Ferrocyanide,

Dreibasische Prussinverbindungen $Fe_2Cy_6 + 3R$ Formel der Ferridcyanide,

Zweibasische Prussinverbindungen $Fe_2Cy_6 + 2R$ Formel unbeschriebener Verbindungen.

Diese letzte Klasse muss als hypothetisch betrachtet werden, obgleich ich Hoffnung habe, dieselbe binnen Kurzem darzustellen. Nichtsdestoweniger kann man die Nitroferrocyanverbindungen als Glieder dieser Klasse ansehen, in welcher ein Theil des Cyans durch Stickoxyd ersetzt worden ist, denn $5(FeCy_3 + R)$ $= Fe_5Cy_{15} + 5R$ entsprechen einem Aequivalent der Nitroferrocyanverbindung $Fe_5Cy_{12}3NO + 5R$.

VIII.

Analysen von Mineralwässern.

1. *Heilquellen von Sternberg.* Sternberg liegt 4 Meilen von Prag, ½ Meile von Schlan. Die beiden Quellen, die Selinenquelle und der Heinrichsbrunnen, sind 1802 von Reuss, von Duras 1820, und endlich von Quadrat 1848 analysirt. Alle drei Analysen stimmen sehr wohl überein. Jede Quelle liefert täglich 3880 Eimer Wasser. Quadrat fand folgende Zusammensetzung in 16 Unzen:

	Selinenquelle T = 11,5° C. Spez. G. 1,0003.	Heinrichsbrunnen 11° C. Spez. G. 1,0006.
Schwefelsaures Kali	0,1194	0,1154
Schwefelsaures Natron	0,2252	0,1430
Schwefelsaurer Kalk	0,2798	0,1837
Schwefelsaure Magnesia	0,4185	0,4998
Chlormagnesium	0,1338	0,0565
Saurer kohlens. Kalk	2,8578	2,8280
Saure kohlens. Magnesia	0,3262	0,5908
Saures kohlens. Eisenoxydul	0,2486	0,2417
Kieselsäure	0,0983	0,0888
Bas. phosphors. Thonerde, Manganoxydul, Arsenige Säure, Indiff. organ. Stoffe	Spuren	Spuren
Freie Kohlensäure	4,0015	2,7032
	8,7121 Grn.	7,4509 Grn.

(Prager Vierteljahrsschrift 1849. 2.)

2. *Mineralwasser von Niederbronn.* Kossmann, Apotheker zu Ribeauvillé (Haut-Rhin), hat dieses Wasser analysirt, welches Spuren von arseniger Säure enthält, und von einem Liter 4,628 Gr. feste Bestandtheile hinterlässt, von denen sich 4,416 in Wasser und 0,212 durch die Kohlensäure lösen. Seine Bestandtheile sind:

Chlornatrium	3,089
Chlorkalium	0,132
Chlorcalcium	0,794
Chlormagnesium	0,312
Chlorlithium	0,004
Chlorammonium	Spuren
Jodnatrium	Spuren
Bromnatrium	0,011
Schwefelsaure Kalkerde	0,074
Kohlensaures Eisenoxydul	0,010
Kohlensaurer Kalk	0,179
Kohlensaure Magnesia	0,007
Kieselsäure, Eisenoxyd, Manganoxyd	0,015
Kieselsäure	0,001
Thonerde	Spuren
	4,628

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. S. XVI, 43.)

3. *Themse-Wasser;* untersucht von Ashley und Clark. Clark schöpfte das Wasser bei Twickenham; 14 engl. Meilen oberhalb der London Bridge; am 16ten Dec. 1847. sp. 1,0003. Ashley schöpfte das seinige am 13ten Oct. 1848 zwischen Ebbe und Fluth; es war Springfluth und das Wasser ungewöhnlich schmutzig. Spec. Gewicht 1,0001.

Die Analysen ergaben:

	Clarke.		Ashley.	
	In 100 Lit. Grm.	In einer Gallone. Grn.	In 100 Lit. Grm.	In einer Gallone Grn.
Schwefelsaures Kali	0,9542	0,66794	0,385	0,2695
Schwefels. Natron	2,8573	2,00011	4,436	3,1052
Schwefels. Kalk	0,6439	0,45073	—	—
Chlorcalcium	2,5003	1,75021	9,963	6,9741
Chlornatrium	—	—	3,389	2,3723
Chlormagnesium	—	—	0,114	0,0798
Kohlensaurer Kalk	18,2278	12,75946	11,595	8,1165
Kohlens. Magnesia	1,4673	1,02711	—	—
Kieselsäure	0,3902	0,273140	0,177	0,1239
Phosphorsäure	Spur		Spur	
Thonerde	Spur		Spur	
Kohlens. Eisenoxydul	Spur		—	
Lösl. organ. Substanz	3,2648	2,28536	3,340	2,3280
Unlösl. org. Substanz	1,7069	1,19483	6,656	4,6592
	32,0127	22,40889	40,055	28,0385
Unmittelbar bestimmt	32,1285	22,48995	40,843	28,5901
Freie Kohlensäure	513,44 C. C	1,4233 C. Z.	2719,06 C. C.	8,8076 C Z.

Quaterly Journ. of Chem. Soc. I. 158. *Ibid. II, 76.*

4. *Themse-Wasser von Greenwich,* untersucht von Bennett; geschöpft am ersten Januar 1849. Spec. Gew. 1,00116. Die Reaktion war deutlich sauer.

	In 100 Litern. Grammen.	In einer Gallone. Grane.
Schwefelsaures Kali	1,9552	1,3710
Schwefelsaures Natron	5,5937	3,9224
Schwefelsaure Magnesia	0,7808	0,5475
Chlormagnesium	1,6374	1,1482
Chlorcalcium	2,3205	1,6272
Kohlensaurer Kalk	20,5353	14,3997
Kieselsäure	1,1349	0,7958
Phosphorsaure Thonerde, Eisen	Spur	Spur
Organische Substanz	5,8200	4,0810
	39,7778	27,8928
Unmittelbare Bestimmung	39,9859	28,0387
Kohlensäure	7161 C. C.	19,853 C. Z.

Ibid. Vol. II, 199.

5. ***Mineralquelle in der Nähe von Bristol*** von Thorn-Herapath. Funfzehn engl. Meilen von Bristol entspringt ihrer medicinischen Eigenschaften wegen, längst geschätzte le; Temperatur nahe der der atmosphärischen Luft; spec. bei 15,5° C = 1,00507.

Die Pinte enthielt 56,2560 Gran salzige Bestandtheile und 42 C. Z. freie Kohlensäure. Der feste Rückstand enthielt:

	Gran.
Chlormagnesium	0,0600
Chlorkalium	0,1048
Chlornatrium	7,6030
Jodnatrium	0,0090
Bromnatrium ?	
Schwefelsaure Magnesia	16,2190
Schwefelsaures Natron	15,3450
Schwefelsaurer Kalk	9 3895
Salpetersaurer Kalk	0,0120
Quellsatzsaure Magnesia	0,2030
Quellsaure Magnesia	0,1450
Stickstoffhalt. organ. Substanz	2,9990
Kohlensaurer Kalk	3,9666
Kohlensaure Magnesia	Spuren
Kohlensaures Eisenoxydul	Spuren
Phosphorsaurer Kalk	Spuren
Thonerde ?	Spuren
Kieselsäure	0,1200
Bitumen	Spur
	56,1759.

Ibid. Vol. II. 204.

6. ***Londoner Trinkwasser von der Hampstead Water-rks-Company.*** John Mitchel fand in 10000 Th.

Schwefelsäure	0,975
Chlor	1,566
Kieselsäure	0,041
Kalk	0,567
Kali	0,253
Natron	1,621
Phosphorsäure	0,039
Kohlensäure	0,694
Quellsäure	0,024
Quellsatzsäure	0,012
Extraktivstoff	0,024
Eisen, Mangan	Spuren
	5,816.

Ibid. Vol. II, 32.

7. ***Das Meerwasser im Golf zu Suez,*** enthält nach Dr. 'aud 4% Salze, auf dem Wege bis Bombay 3,9%; während der intische Ocean bei den Canarischen Inseln 4,4% zeigt. Athe-

näum 1167. Wilson fand im Meerwasser von verschiedenen Stellen, namentlich im Kesselstein der Dampfschiffe einen Fluorgehalt. *Chem. Gaz. 1849. 403.*

IX.

Ueber den Euphotid von Odern.

Von

Delesse.

(Compt. rend. XXX, 148)

Die hauptsächlichsten Mineralien, welche man in dem Euphothid von Odern (Ober-Rhein) findet, sind: Feldspath, Diallag, Eisenoxyduloxyd, Schwefelkies, Talk, Serpentin und Carbonate. Der Feldspath ist meistens weiss, leicht grau oder grün gefärbt. Er bildet krystallinische Blätter mit den parallelen Streifen und den charakteristischen Rauten der Feldspäthe des sechsten Systems. Die Zusammensetzung fand ich zu:

Kieselsäure	55,23
Thonerde	24,24
Eisenoxyd	1,11
Kalk	6,86
Magnesia	1,48
Natron	4,83
Kali	3,03
Glühverlust	3,05.
	99,83.

Der Glühverlust ist hier sehr bedeutend, wie er es bei den Feldspäthen der Euphotide zu sein pflegt; er besteht aus Wasser des Feldspathes, Kohlensäure einer sehr kleinen Quantität von Carbonaten, welche der Einwirkung der Essigsäure widerstehen, wie auch aus Wasser, welches aus mikroskopischen Aederchen von Talk und Serpentin herrührt. Fast gänzlich muss er dem Wasser zugeschrieben werden.

Eben so wie der Feldspath vom Berge Genèvre enthält er beide Alkalien, diess ist übrigens die Regel für alle Feldspäthe des sechsten Systems, welche die Basis der feldspathischen Gebirgsarten bilden.

Die Zusammensetzung des Feldspathes des Euphotids von Odern unterscheidet sich wesentlich von der, welche von Klaproth, Boulanger und von mir selbst gefunden worden war für den Feldspath des Euphotids der Alpen und von Corsica*); er ist reicher an Kieselsäure und Alkali; dagegen ärmer an Thonerde und Kalk. Diese Unterschiede erklären übrigens, woher seine Flächen besser ausgebildet sind, als die der Feldspäthe anderer Euphotide.

Der Diallag hat eine tief olivengrüne Farbe, etwas ins Graue gehend; in dünnen Blättchen ist er durchsichtig; seine Farbe wird dann reiner. Die krystallinischen Blättchen haben oft eine Länge von mehreren Centimetern, und sie zeigen alle leicht eine Spaltungsfläche mit Perlmutterglanz, parallel der diagonalen Fläche, die dem spitzen Winkel von 87° in dem Pyroxen entgegengesetzt liegt. Er enthält:

Kieselsäure	49,30
Thonerde	5,50
Chromoxyd	0,30
Eisenoxydul	9,43
Manganoxydul	0,51
Kalk	15,43
Magnesia	17,61
Glühverlust	0,85
	98,93.

Dieser Diallag nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Amphibol. Diess kann nicht überraschen, denn ich habe mit Herrn Descloizeaux gezeigt, dass gewisse Blättchen Spaltungen zeigen, welche zu dem Winkel 124° führen. Er bildet also eine Varietät des Uralit. Sein Kieselsäuregehalt ist geringer, als der irgend eines von mir früher untersuchten Diallags; der Thonerdegehalt dagegen ist höher; die Zusammensetzung erinnert an die der Hornblende von Nordmark, welche Borsdorff analysirt hat**); namentlich nähert er sich dem Diallag von Piemont, den Regnault untersucht hat, und der ebenfalls im Euphotid vorkommt***). Der Talk, welcher die verschiedenen Mineralien der Gebirgsmasse durchdringt, bildet glänzende, meist

*) *Recherches sur l'euphotide par M. Delesse. Bulletin de la Société géologique, 2me Série. T. VI, 547.*

**) Rammelsberg Handw. I, 311.

***) *Regnault Annal. des Mines, 3. Sér. T. XIV, 149.*

mikroskopische Blättchen, die sich in den Spaltungen entwickelt haben. Zuweilen bilden sich grössere Knollen, in denen sie mit Eisenoxyd vermischt vorkommen. Ein heller glänzender Talk bestand aus:

Kieselsäure	59,61
Thonerde	0,81
Eisenoxydul	3,95
Manganoxydul	0,56
Kalk	2,88
Magnesia, aus den Verlust	28,41
Glühverlust	3,78
	100,00.

Die Zusammensetzung weicht wenig von der ab, welche Berthier für den Talk vom St. Bernhard gefunden*).

Die Carbonate werden nur durch die Chlorwasserstoffsäure angegriffen; sie müssen als Basen Eisenoxydul, Kalk und Magnesia enthalten.

Unter den aderartig verbreiteten Mineralien befindet sich Quarz, der nur eingesprengt ist, auch selten Kalkspath.

Dieser Euphotid, bereits von Valtz, Dufrénoy und E. de Beaumont**) und Ed. Collomb untersucht, findet sich an mehreren Punkten des Bassins der Thur; er ist begleitet von Serpentin, seine Lagerung ist nahe der Berührungslinie der Uebergangsschichten und des Granits.

X.

Ueber zwei neue Salze der Chromsäure.

Von

Archibald Duncan.

(Philos. Magaz. XXXVI, 109.)

Thomson beschrieb 1827 in seiner Abhandlung über die Chromverbindungen das *chromsaure Talkerde-Kali* ($KO, CrO_3 + MgO, CrO_3 + HO$), das er durch Digestion einer Lö-

---

*) Rammelsberg Handw. II, 189.

**) *Dufrénoy et Élie de Beaumont Explication de la Carte géologique de France Tome I, 372.*

sung von zweifach-chromsaurem Kali mit kohlensaurer Talkerde dargestellt hatte. Vor ungefähr zwei Jahren erhielt ich das entsprechende Kalksalz auf folgende Weise. Es wurde eine siedende Lösung von zweifach-chromsaurem Kali über frisch gebrannten Kalk gegossen, der auf flachen Gefässen ausgebreitet war. Nachdem der ungelöst gebliebene Kalk sich abgesetzt hatte, wurde die darüberstehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgehoben und in einem Trockenofen bei 80° abgedampft. Während der ersten beiden Tage des Abdampfens schieden sich krystallinische Krusten eines *orangegelben* Salzes aus, die aus der Flüssigkeit entfernt wurden. Nach Verlauf dieser Zeit erzeugten sich keine derartigen Krusten mehr, wohl aber bildete sich ein gelbes Salz, von welchem sich nach zwei bis drei Tagen eine ansehnliche Menge in sehr schönen Krystallen abgeschieden hatte. Das Verhältniss des orangegelben Salzes zu dem gelben ist zum grossen Theile von der zum Abdampfen angewendeten Temperatur abhängig. Als man bei einem Versuche die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt hatte, wurde kein gelbes Salz erhalten.

Gelber chromsaurer Kali-Kalk. Dieses Salz krystallisirt in citronengelben, schiefen, vierseitigen Prismen. Es ist löslich in Wasser, unlöslich aber in Alkohol und bildet sich auf die oben angegebene Weise. Beim Glühen schmilzt es. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und löst sich sehr leicht in Wasser.

Verschiedene Analysen gaben im Mittel folgende Resultate:

	Versuch.	Theorie.
Chromsäure	51,840	52,52
Kali	23,900	24,24
Kalk	14,950	14,14
Wasser	9,600	9,10
	100,290	100,00,

Diese Zahlen entsprechen ziemlich der Formel $KO, CrO_3 + CrO, CrO_3 + 2HO$.

Orangegelber chromsaurer Kali-Kalk. Die Bildungsweise dieses Salzes ist oben angegeben worden. Es ist löslich in Wasser. Drei Analysen gaben im Mittel:

Chromsäure	52,070
Kali	23,990
Kalk	17,550
Wasser	6,230
	99,840.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $KO, CrO_3 + CrO, CrO_3 + HO$. Nach dem Erhitzen zeigt es eine gelbe Farbe. Nach dem Glühen löst es sich in Wasser nicht mehr.

XI.

Directe Darstellung des Aethylammins, und über das Alanin.

Aus einem Schreiben von *Strecker* an *Marchand*.

Ich habe eine neue Bildungsweise des Aethylammins entdeckt, und zwar, soviel ich weiss, die erste direkte aus Alkohol (oder Aether) und Ammoniak. Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure in Aether oder Alkohol so entsteht bekanntlich neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, und dieses verwandelt sich bei Behandlung mit trocknem Ammoniakgas in ein krystallisirendes Ammoniaksalz, einer Säure, welche die Elemente von Schwefelsäure, Alkohol und Aethylammin enthält. Fällt man die Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich nur die Hälfte des Stickstoffs als Platinsalmiak aus, und beim Abdamfen zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Aethylammin, das sich mit dem überschüssigen Platinchlorid verbunden als prächtig goldgelbe Schuppen absondert.

Auch einen neuen, dem Glycocoll und Leucin in vielen Beziehungen ähnlichen Stoff habe ich künstlich dargestellt. Sie erinnern sich, dass Gerhardt und Laurent das Sarkosin $C_6H_7NO_4$ für einen dem Glycocoll homologen Stoff erklärt haben. Diess ist nicht richtig, da diese Stoffe gar keine Aehnlichkeit mit einander haben. Das zur Glycocollreihe gehörige Glied habe ich aufgefunden, und auf folgende Weise erhalten: Blausäure und Aldehydammoniak werden mit Salzsäure erwärmt,

und aus dem eingedampften Rückstand durch Kochen mit Bleioxydhydrat Ammoniak und Salzsäure entfernt, worauf die Lösung die viel Bleioxyd enthält, durch Schwefelwasserstoff von diesem befreit wird. Beim Abdampfen scheiden sich prächtige rhombische Säulen des neuen Körpers aus, den ich Alanin zu nennen gedenke. $C_2NH + C_4H_4O_2 + 2HO = C_6H_7NO_4$. Es ist diess der vierte jetzt bekannte Körper von dieser Formel: Lactamid, Urethan, Sarkosin. Das Alanin geht sowohl mit Basen, (Silberoxyd, Bleioxyd, Baryterde) als auch mit Säuren krystallisirbare Verbindungen ein, es sublimirt unverändert, und scheint, wie das Leucin, mit salpetersauren Salzen Doppelverbindungen einzugehen. Es ist also dem Leucin in vielen Beziehungen ähnlich, und wir dürften es vielleicht auch als Zersetzungsprodukt thierischer Substanzen auffinden. Ich gedenke dasselbe Verfahren auch auf andere Aldehyde auszudehnen, und durch Anwendung des Valerols ($C_{10}H_{10}O_2$) namentlich Leucin zu erhalten. Leider ist das Valerol sehr schwierig zu erhalten.

Giessen, den 29sten März 1850.

XII.

Ueber den Einfluss, welchen der Stickstoff des Düngers auf den Proteïngehalt der Erndten ausübt.

Von

Dr. phil. *E. John* in Eldena.

Eine Reihe interessanter Versuche und Untersuchungen, theils vom Verfasser selbst, theils von anderen Beobachtern herrührend, gab folgende Hauptresultate:

I. In Bezug auf den *procentischen N Gehalt der Erndten.*

Die bisherige Annahme, dass durch die Zufuhr *N*haltigen Düngers der procentische *N*Gehalt der Erzeugnisse *vermehrt* werde, hat keine allgemeine Geltung; sie erleidet in vielen Fällen eine Umkehrung, so dass der procentische *N*Gehalt des Erzeugnisses durch die Zufuhr von *N vermindert* wird.

Bei den einzelnen Fruchtgattungen ergaben sich folgend Resultate:

1. Beim Weizen.

Beobachter:

a. Hermbstädt.
Der *N* Gehalt der Körner *steigt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.
b. Boussingault.
Der *N* Gehalt der Körner *steigt* „ „ „ „
c. E. John*).
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „
d. Burnet.
Der *N* Gehalt der Körner *steigt* „ „ „ „
e. John Bennet Lawes.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „
f. Derselbe.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „

2. Bei Gerste.

a. Polstorff.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.
b. E. John.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „

3. Bei Hafer.

a. Pitkin Norton**).
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

4. Bei Erbsen.

a. E. John.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.
b. Derselbe.
Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „

---

*) Die auf diesen Punkt bezüglichen Fakta sind im Speciellen in Sprengel's Monatschrift XXIX, 2 mitgetheilt.

**) Silliman's Journ. Vol. III. Ser. II. No. 9. Mai 1847. Hopetoun Hafer in Ayrshire gebaut:
1) ungedüngt, enthielt 22,018 Protein
2) gedüngt mit Guano: à Hect. 244 Kilogr.: 18,248 „

5. Bei Bohnen.

Beobachter:

a. Gilbert.

Der *N* Gehalt der Körner *steigt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

6. Bei Kartoffeln.

a. E. John.

Der *N* Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

b. Fresenius.

Der *N* Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „

7. Bei Rüben.

a. E. John.

Der *N* Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

b. Derselbe.

Der *N* Gehalt der Körner *steigt* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

c. John Bennet Lawes.

Der *N* Gehalt der Körner *steigt meist* bei Zufuhr *N* haltigen Düngers.

II. In der *Gesammtmenge der trocknen Substanz* so wie des *N der Erndten* findet in allen Fällen eine *Vermehrung* durch die Zufuhr *N* haltigen Düngers statt.

Das *Fallen der procentischen* in Verbindung mit der *Vermehrung der absoluten* *N* Menge der Erndte spricht aus, dass die Bildung einer grösseren Menge von Kohlenhydraten — denn diese ist es, welche, abgesehen von den geringen Schwankungen der Aschenmengen obiger landwirthschaftlicher Erzeugnisse, eine procentische Verminderung des *N* Gehaltes derselben bedingt — durch die Verabreichung der Dünger bewirkt wurde. In Bezug hierauf sind die angewandten Dünger in 3 Classen zu theilen.

1. Dünger, welche ausser den *N* auch *C* den Boden zuführen — d. i. Mistdüngungen.

2. Dünger, welche *N*, nicht aber *C* den Boden zuführen — d. i. *N* in unorganischen Salzen.

3. In vorliegenden Versuchen wurden auch Salze, welche weder *N* noch *C* enthalten, angewandt.

1. Bei den Düngern, welche ausser dem *N* auch *C* den Boden zuführen, d. i. bei den Mistdüngungen dürfte jene Erscheinung in Folge des Umstandes, dass der Mist weit mehr C

im Verhältnisse zum N enthält als der Boden, nicht überraschen; es enthält nämlich:

	In 100 Theilen frischer Substanz.		Auf 100 Theile C kommen N.
a. Der Mist.			
Im frischen Zustande	42,3	1,9	4,5
desgl.	37,4	1,76	4,7
Im mürben Zustande	35,8	2,0	5,6
b. Der Boden.			
α. In landwirthschaftl. kräft. Zustande; er hatte nach einer Düngung mit Rindviehmist Kartoffeln getragen*).			
Von Eldena	1,00	0,12	12,0
„ Wollup	2,5	0,27	10,8
„ Beesdau	1,46	0,19	13,0
„ Neuensund	1,17	0,14	12,0
„ Cartlow	0,95	0,09	9,5
„ Burg Bornheim	1,12	0,11	10,0
„ Laasan	1,30	0,11	8,5
„ Turwe	1,55	0,14	9,0
„ Burg Wegeleben	2,60	0,35	13,5
„ Frankenfelde	0,75	0,086	11,4
„ Jurgaitschen	1,97	0,29	14,7
„ Neuhof	1,62	0,14	8,6
„ Haverbec	1,6	0,50	31,0
„ Dalheim	1,67	0,15	9,0
Im Mittel	1,52	0,19	12,5
β. In landwirthschaftl. armem Zustande**); der Boden erhielt seit 16 Jahren weder Dünger noch Saatbestellung.	0,27	0,09	32.

2. Die Wirkung der C freien, N haltigen Düngungen beweist, dass zu einer grösseren Ausnutzung der Quellen des C den Pflanzen des ungedüngten Landes N fehlte; warum aber mit der Assimilation des hinzugefügten N die Aufnahme einer verhältnissmässig grösseren Menge C verknüpft war, als mit der Assimilation des N des ungedüngten Boden, bleibt durch vorliegendes Material unerklärt.

3. Von den Düngungen mit C und N freien Salzen vor-

*) Annal. der Landwirthschaft XIV, 2.

**) Landwirthschaftl. Erfahr von Nohenheim. 1849.

liegender Versuche ist namentlich die Knochenerde in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung, so wie sie Bennet Lawes bei Weizen und Turnips anwandte, zu erwähnen und insonderheit gegenüber ihrem Verhalten bei beiden Gewächsen zu dem des schwefelsauren Ammoniaks. Auf Boden, welcher ohne jegliche Düngung *à Hectare*

im Jahre 1843 8660 Kilogrm. frische Rüben
„ „ 1844 4956 „ „ „
„ „ 1845 1536 „ „ „
„ „ 1846. Rüben, deren durchschnittl. Grösse nur die der Radischen war, so dass sie die Mühe des Einerndtens nicht lohnten, trug, erzeugte die Knochenerde mit Schwefelsäure 26140 Kilogrm. frischer Rüben, darin 2154 Kilogrm. trockner Substanz und 34 Kilogrm. *N*, die Knochenerde mit Salzsäure 19580 Kilogrm. frischer Rüben, darin 1613 Kilogrm. trockner Substanz und 23,5 Kilogrm. *N*, die Knochenerde mit schwefelsaurem Ammoniak 2170 Kilogrm. frischer Rüben, darin 189 Kilogrm. trockne Substanz und 5,6 Kilogrm. *N*.

Dagegen erzeugt ziemlich erschöpfter Boden an Weizen *à Hectare*:

ungedüngt 864 Kilogrm. Körner und 1033 Kilogrm. Stroh } darin 67,2 Kilogrm. *N*.
mit Knochenerde und Schwefelsäure
864 Kilogrm. Körner und 1027 Kilogrm. Stroh }
mit schwefelsaurem Ammoniak
1047 Kilogrm. Körner und 1263 Kilogrm. Stroh, darin 78,2 Kilogrm. *N*.

Während die Turnips durch die Zufuhr von Knochenerde zur Aufnahme bedeutend grösserer Mengen *N* und *C* aus den allgemeinen Quellen — Boden und Atmosphäre — befähigt werden, dagegen den *N* der Versuchsquelle verschmähen, übt umgekehrt beim Weizen die Knochenerde keine Wirkung aus, während in diesem der *N* des schwefelsauren Ammoniak assimilirt und hierdurch die Assimilation einer grösseren Menge *C* bedingt wird.

Als allgemeines Resultat dieser Versuche tritt uns die Einseitigkeit und Gefährlichkeit der Aschentheorie entgegen, denn es enthält:

die Turnipserndte: Rüben und Blätter: 88,6 Kilogrm. und 12—18 Kilogrm. Phosphorsäure;

die Weizenerndte: Körner und Stroh: nur 32,8 Kilogrm und 14,6 Kilogrm. Phosphorsäure.

XIII.

Ueber die Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.

Von

A. Bussy.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 20.)

Die Bedingungen, unter denen die Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor und in Sauerstoff vor sich geht, und die Natur der durch diese Verbindung entstehenden Produkte sind eine schon längst bekannte Sache, die wohl kaum noch einer Erörterung bedarf. Ich beabsichtige nur, die Art und Weise anzugeben, wie ich diese Verbrennungsversuche in meinen Vorlesungen auszuführen pflege, wodurch ich im Stande bin, den Wasserstoff bei fortwährender Entwickelung zu verbrennen und jede Explosion vermeide, ohne der Klarheit der Resultate Eintrag zu thun. Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt. Man verbindet einen gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparat mit einer zwei Mal gebogenen und an dem einen Ende ausgezogenen Röhre. Sobald sich das Gas regelmässig entwickelt, zündet man dasselbe an, und bringt die ausgezogene Spitze in ein mit Chlor angefülltes Cylinderglas. Das Gas fährt fort zu brennen, die Flamme aber verändert ihre Farbe und ihre Grösse, sie vergrössert sich und nimmt einen bläulich-weissen Schein an; zu gleicher Zeit sieht man durch die Oeffnung des Cylinderglases weisse Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge entweichen. Die Verbrennung dauert unter diesen Umständen fort, bis alles Chlor verzehrt ist. Giesst man nach beendigter Verbrennung Lakmustinctur in das Cylinderglas, so wird dieselbe, durch die an den Wänden befindliche Salzsäure geröthet.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass, wenn man die Verbrennung längere Zeit fortsetzen will, der Apparat so zu

sammengestellt werden muss, dass ein Seitenrohr Chlorgas zuführt, um das verzehrte fortwährend zu ersetzen. Es würde ebenfalls leicht sein, die gebildete Chlorwasserstoffsäure aufzufangen. Diese Modificationen machen aber nur den Apparat complicirt, ohne dem Versuche selbst zu nützen. Die Verbrennung dauert ziemlich lange, wenn man sich eines Cylinderglases von 2 — 3 Decilitern Capacität bedient; nur muss man dabei das Wasserstoffentwickelungsrohr allmählig in dem Cylinderglas sinken lassen, dass, so zu sagen, das Chlor schichtenweise verbrennt. Bringt man das Rohr sogleich schnell bis auf den Boden des Glases so wird der grösste Theil des Chlors mit dem Salzsäuregasstrom, durch die während der Verbrennung entstehende Temperaturerhöhung mit fortgerissen, und die anfänglich sehr lebhafte Verbrennung nimmt aus Mangel an Chlor bald ab.

Man kann denselben Versuch mit gleichem Erfolge in Bromdampf vornehmen, wenn man eine kleine Menge Brom in das bis auf ungefähr 40° erwärmte Cylinderglas bringt. Bei dieser Temperatur erzeugt sich fortwährend Bromdampf, sowie durch die Verbrennung aller Dampf absorbirt worden ist. Die Verbrennung geht auf gleiche Weise vor sich, das Wasserstoffgas brennt mit ununterbrochener Flamme und es erzeugt sich Bromwasserstoffsäure.

Wenn man Jod in einem Cylinderglas vermittelst einer Spirituslampe in geschmolzenem Zustande erhält, so erzeugen sich Joddämpfe in reichlicher Menge; sie sind aber nicht geeignet, das Wasserstoffgas unter den oben angegebenen Bedingungen zu verbrennen. Die Flamme des Wasserstoffgases scheint sich zwar zu verändern, sie löscht aber sogleich aus, sobald sie vollständig von der äthmosphärischen Luft abgeschlossen ist. Selbst unter den günstigsten Bedingungen bemerkt man keine Spur von Jodwasserstoffsäure. Wenn man aber anstatt des Chlors, Broms und Jods Sauerstoffgas anwendet, so nimmt die Flamme des Wasserstoffgases einen bei weiten grösseren Glanz als in den vorhergehenden Fällen an. Die Temperatur steigert sich bedeutend und wenn man den Versuch einige Augenblicke lang fortsetzt, so wird die Röhre weich und läuft zusammen*).

*) Anstatt feuchten Wasserstoffgases könnte man durch Chlorcalcium getrocknetes anwenden, das Resultat ist ganz dasselbe.

Diese einfachen, leicht in einer Vorlesung zu wiederholenden Versuche schienen mir besonders geeignet, den Zuhörern eine möglichst allgemeine Idee von dem Phänomen der Verbrennung zu geben und selbst annähernd die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu den vier in Rede stehenden Körpern zu zeigen, wenn man diese Verwandschaft nach der Lebhaftigkeit der Verbrennung und der Stabilität der entstehenden Produkte messen darf. So entwickelt der Sauerstoff weit mehr Wärme und Licht als das Chlor; der letztere Körper jedoch verbrennt den Wasserstoff ebenso wie den Sauerstoff. Hat die Verbrennung einmal begonnen, so geht sie in reinem Chlor unverändert fort und ist vollkommen unabhängig von der Gegenwart der Luft. Das Chlor verwandelt sich dabei vollständig in Chlorwasserstoffsäure.

Bei dem Brom scheint die durch die Verbindung erzeugte Temperatur nicht hoch genug zu sein, damit die Verbrennung fortdauern könne. Ohne Mitwirkung von Wärme brennt der Wasserstoff in dem Bromdampf nur bei Gegenwart einer gewissen Menge Luft. Lässt man aber die Flamme sich dem Boden des Cylinderglases nähern, so wird sie schwächer und löscht endlich aus.

Man kann jedoch nicht zweifeln, dass das Brom allein die Verbrennung bewirkt, da sich eben so wie bei dem Chlor, reichliche weisse Dämpfe, die condensirt werden können, entwickeln. Die Verbrennung des Wasserstoffs durch das Brom ist aber augenscheinlich partiell und unvollständig. Unter den angegebenen Umständen kann sie nur unter Mitwirkung einer gewissen äussern Temperatur stattfinden.

Mit dem Jod ist unter diesen Umständen die Verbrennung ganz unmöglich. Es bildet sich keine Spur von Jodwasserstoffsäure.

XLV.

Bildung der Bernsteinsäure durch Oxydation der Buttersäure.

Von

Dessaigne.

(Compt. rend. XXX, 50.)

Gerhardt hat in seiner organischen Chemie darauf aufmerksam gemacht, dass entsprechend der Reihe einbasischer fetter Säuren, deren allgemeine Formel $CmHmO_4$ ist, man eine zweite Reihe zweibasischer Säuren aufstellen kann, die ausgedrückt werden durch $CmHm{-}_2O_8$; fast alle Säuren dieser zwei parallelen Reihen erzeugen sich gleichzeitig, wenn man durch Salpetersäure die fetten Körper oxydirt, die ein hohes Aequivalent besitzen, und man sieht leicht, dass ein jedes Glied der zweibasischen Reihe gebildet ist durch eine einfache Oxydation des ihm entsprechenden Gliedes aus der einbasischen Reihe; wenn man indessen die Essigsäure und Oxalsäure ausnimmt, so bleibt die Möglichkeit dieser Umwandlung noch zu beweisen.

Der Buttersäure aus der Reihe der fetten Säuren entspricht aus der Reihe der zweibasischen die Bernsteinsäure.

Buttersäure $C_8H_8O_4$
Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$.

Die letztere aus ersterer durch Oxydation zu erhalten, ist mir in der That gelungen; ich destillirte 30 Grm. reiner Buttersäure, erhalten durch Gährung von Fleisch und Stärke, mit dem doppelten ihres Volumens an Salpetersäure von 1,40 spec. Gew.; die Dämpfe der Buttersäure mussten sich in dem Apparate verdichten, und wieder zurückfliessen; die Salpetersäure wurde nach und nach hinzugesetzt. Obwohl das Gefäss stets mit rothen Dämpfen erfüllt war, so war die Reaction doch sehr langsam, und noch nach 240 Stunden war sie nicht vollendet. Die Flüssigkeit wurde nun abdestillirt, es blieb ein krystallinischer Rückstand der mit einer hygroskopischen Substanz durchdrungen war, die sich nicht im Wasserbade verflüchtigen liess. Durch Wasser zwischen Papier konnte sie ziemlich vollkommen entfernt werden. Die krystallisirte Säure besass alle Eigenschaf-

ten der Bernsteinsäure; das Silberoxydsalz wurde analysirt; 0,471 liessen beim Glühen 0,303 Silber, oder 64,33%, nach der Formel hätten es 65,05% sein müssen.

XLVI.
Einwirkung des Kalis auf das Caffeïn.

Von

Adolph Wurtz.

(*Compt. rend. XXX, 9.*)

Wenn man Caffeïn mit concentrirter Kalilauge kocht, so löst es sich nach und nach auf, indem eine beträchtliche Menge Methylamin*) sich entwickelt.

Man kann die flüchtige Basis sehr leicht condensiren, wenn man die ammoniakalischen Dämpfe in einen leeren Recipienten leitet, in welchem sich etwas Wasser befindet. Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, giebt das Destillationsprodukt ein in heissem absoluten Alkohol lösliches Salz, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirt. Mit Platinchlorid liefert es ein in heissem Wasser lösliches, orangerothes Doppelsalz, welches in Körnern anschiesst.

0,6755 Grm. gaben 0,162 Grm. Wasser und 1,30 Kohlensäure = 2,6% H. 5,2% C.

0,4575 Grm. gaben 0,191 Grm. Platin. = 41,7%.

Die Substanz ist also in der That Methylamin; das Doppelsalz enthält nach der Berechnung 2,5% H, 5,0% C. und 41,5% Pt.

Bei seiner interessanten Untersuchung über das Caseïn hat Rochleder die Einwirkung des Chlors auf dasselbe untersucht; er fand dabei die Entstehung einer Basis, die er Formylin nannte, und der er die Zusammensetzung C_2H_4N zuschrieb. Die Zusammensetzung des Chlorplatindoppelsalzes dieses Körpers stimmt vollkommen mit der des Methylaminsalzes überein, so dass es

*) Dies. Journ. XLVIII, 238.

sehr wahrscheinlich. ist die Zusammensetzung des Formylins sei eigentlich C_2H_5N, und es sei identisch mit dem Methylamin

---

Die Identität des Methylamins und Formylins ist durch Herrn Rochleder selbst später aufgefunden worden (Annalen der Chemie und Pharmacie LXXIII, 56); die Zusammensetzung des Caffeïns ist nach ihm dann:

$$C_{16}H_{10}N_4N_4 = C_2N,\ C_2H_5N,\ C_{12}H_5N_2O_4.$$

XLVII.
Ueber die wasserfreie Salpetersäure.

Von

H. Deville,

Dekan der Fakultät der Wissenschaften zu Besançon.

(Mit Abbildungen auf Taf. I.)

(*Ann. de chim. et de phys. XXVIII, 241.*)

Die Geschichte der Salpetersäure und das Studium der Eigenschaften derselben findet man in den Handbüchern der Chemie auf das Vollständigste beschrieben. Es wäre unnütz, darüber auch nur ein Wort zu verlieren. Es ist bekannt, dass die meisten Versuche, das wirksame Princip des Scheidewassers zu isoliren, mit demselben selbst angestellt wurden, dass man durch Anwendung aller in der Wissenschaft bekannten Mittel dasselbe mehr und mehr zu concentriren suchte. Durch die schönen Versuche von Pelouze fand man ein Mittel, das Monohydrat der Salpetersäure von der grössten Reinheit darzustellen, dieses Monohydrat aber zersetzt sich von selbst und der unzersetzt gebliebene Theil enthält eine grössere Menge Wasser, als die ursprüngliche Substanz enthielt. Bisher zweifelte man an der Möglichkeit, der Salpetersäure das letzte Aequivalent Wasser zu entziehen, da dies selbst durch die am meisten hygroskopischen Substanzen nicht gelang. Daraus schien hervorzugehen, dass die Salpetersäure das Wasser mit weit mehr Hartnäckigkeit zurückhält, als z. B. die Phosphorsäure. Diese Behauptung war aber keineswegs gerechtfertigt. Es war mir da

ran gelegen nachzuweisen, was an derselben Wahres sei. Die reine Phosphorsäure ist aber weit schwieriger darzustellen, als man gewöhnlich annimmt. Durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft, vermittelst des Apparates von Delalande, erhält man Phosphorsäure, die stets mit etwas Phosphor oder phosphoriger Säure verunreinigt ist. Ich habe nachgewiesen, dass die schönsten Präparate des Handels, eben so wie die von mir mit der grössten Sorgfalt dargestellten, von den beiden genannten Körpern nicht frei sind. Ich musste deshalb zu einer bessern Methode meine Zuflucht nehmen. Ich versuchte ein passendes phosphorsaures Metallsalz, vermittelst eines Chlorstroms durch Hitze zu zersetzen. Die von mir gemachten Beobachtungen hinsichtlich des Verhaltens der wasserfreien Salpetersäure in der Wärme liessen erwarten, dass dieselbe durch die Einwirkung der concentrirtesten Salpetersäure auf vollkommen reine Phosphorsäure darzustellen sei.

Wenn die Existenz der wasserfreien Salpetersäure nicht von den meisten Chemikern als etwas ganz Unwahrscheinliches betrachtet worden wäre, so hätte man sicherlich versucht, sie auf irgend eine bekannte Weise aus den wasserfreien Salzen, die sie mit gewissen Metalloxyden bildet, abzuscheiden. Untersuchungen, die dem Gegenstand vorliegender Abhandlung fremd sind, machten in mir die Ansicht rege, dass man auf diesem Wege ein interessantes Resultat erreichen müsse. Natürlich wählte ich solche salpetersaure Salze, die leicht und ohne die geringste Zersetzung getrocknet werden konnten. Das salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallwasser; enthält dasselbe einen kleinen Ueberschuss Säure, was schwierig zu vermeiden ist, so verliert es denselben bei 128° vollständig. Bei 380° erleidet das salpetersaure Silberoxyd keine Veränderung, wenn es rein war; war es aber mit salpetersaurem Kupferoxyd verunreinigt, so geht die Zersetzung beider Salze weit unter dieser Temperatur vor sich und man erhält ein unlösliches Pulver, das alles Kupfer und eine nicht unbedeutende Menge von Silber als Oxyd enthält. Mindestens scheint es so, denn das unlösliche Pulver löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf. Dieses Faktum steht mit den bekannten Eigenschaften des Silberoxydes in Widerspruch.

Chlorgas ist bei gewöhnlicher Temperatur (8—18°) ohne

XIV.
Ueber die Ernährung der Pflanzen.

Von

G. Magnus.

(Berichte der Berliner Akademie.)

Es ist ohne Zweifel von grosser Wichtigkeit, wenigstens von enjenigen Pflanzen, welche im Grossen angebaut werden, zu rfahren, welche mineralischen Stoffe für ihre Entwicklung untbehrlich sind.

Die Analysen der Aschen lassen zwar erkennen, welche von iesen Stoffen in einer Pflanze vorkommen; allein sie geben rüber keinen Aufschluss, ob sie sämmtlich für dieselbe erforerlich sind. Wäre diess Letzte der Fall, so müssten die Aschen erselben Pflanzenspezies auch stets dieselbe Zusammensetzung igen, während sich in der That ziemlich grosse Abweichungen rfinden. Offenbar hat diess seinen Grund darin, dass bald ehr bald weniger von den in dem Boden enthaltenen Alkalien nd Erden in die Säfte der Pflanzen gelangen, je nachdem sie n einem mehr oder weniger auflöslichen Zustande vorhanden ind. Wie diess schon Saussure durch Versuche*) dargethan hat.

Trocknet man die Pflanzen, so bleiben die in dem Safte nthaltenen, also mehr zufälligen mineralischen Bestandtheile zurück, und finden sich daher auch später in der Asche. Deshalb trägt diese bald mehr bald weniger; und enthält bald mehr n der einen bald von der anderen unorganischen Substanz, je nachdem diese ihr in dem Boden zugeführt ist. Dabei ist s sogar möglich, dass gewisse Substanzen, die gar nicht für as Bestehen einer Pflanze erforderlich sind, sich ganz constant

*) Saussure Recherches *chimiques sur la végétation* p. 247.

in ihrer Asche vorfinden. Es wäre z. B. denkbar, dass der Kalk oder die Talkerde, die wohl in allen Ackererden vorkommen, und deshalb auch in allen Aschen angetroffen werden, deshalb doch für einige Pflanzen gar nicht unumgänglich nothwendig sind.

Man muss deshalb neben dem bisher befolgten analytischen Wege noch einen anderen synthetishen einschlagen, und um wenigstens für Eine Pflanze zu ermitteln, welche von den in allen Aschen stets vorkommenden Substanzen für ihre Entwicklung unentbehrlich sind, hat der Verf. Versuche über die Vegetation von Gerste in einem Boden angestellt, dem einzelne von jenen Substanzen gänzlich fehlten.

Vor Kurzem hat der Fürst zu Salm Horstmar*) ähnliche Versuche veröffentlicht, die in gleicher Absicht angestellt sind, während es sich bei den in früheren Zeiten ausgeführten nur darum handelte zu untersuchen, ob mineralische Substanzen durch die Vegetation erzeugt würden oder nicht. Diese letzteren fallen übrigens in eine Zeit, in welcher die Methoden der Untersuchung noch zu wenig ausgebildet waren, um sichere Resultate zu liefern. Die Versuche des Fürsten Salm aber scheinen mit grosser Umsicht ausgeführt zu sein, so dass der Verfasser fast denselben Gang befolgen konnte.

Der Saamen wurde in Kohle eingelegt, die aus Zucker erhalten war, und zu dieser wurden die verschiedenen Salze zugesetzt. Ausserdem hat der Verf. auch Versuche angestellt, bei welchen statt der Kohle ein reiner Feldspath benutzt worden ist.

Die Kohle war aus reinem, weissen Candis-Zucker dargestellt, der in einer grossen Porzellan-Schale geschmolzen und so lange erhitzt wurde, bis er eine harte Masse bildete, worauf diese herausgenommen und in einem gut verschlossenen Porcellantiegel vollständig durchgeglüht wurde.

Um sicher zu sein, dass diese Kohle keine mineralischen Bestandtheile enthalte, wurden 2 Gramme derselben auf einem Silberblech im Sauerstoffgase verbrannt. Sie hinterliessen nur eine Spur eines Rückstandes, der viel weniger als $\frac{1}{2}$ Milligramme wog, also weniger als $\frac{1}{4000}$ vom Gewichte der Kohle betrug.

*) Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand XLVI. 193.

Mit dieser Kohle wurden 8 verschiedene Versuche angestellt. ür den einen wurde dieselbe ohne Zusatz angewandt. Bei dem weiten wurden alle mineralischen Stoffe, welche sich in den anzen vorfinden, ihr beigemischt, und zwar in den folgenden engen:

Kohlensaurer Kalk	4,0	pC.	vom Gewicht	der	Kohle
Kohlensaures Mangan-Oxydul	0,5	,,	,,	,,	,,
Kohlensaure Magnesia	2,0	,,	,,	,,	,,
Eisenoxyd	1,0	,,	,,	,,	,,
Schwefelsaurer Kalk	1,0	,,	,,	,,	,,
Phosphorsaurer Kalk	2,0	,,	,,	,,	,,
Chlornatrium	0,5	,,	,,	,,	,,
Chlorkalium	0,5	,,	,,	,,	,,
Kieselsaures Kali (Wasserglas)	4,0	,,	,,	,,	,,
	15,5				

Bei dem dritten wurden alle diese Salze mit Ausnahme des eselsauren Kalis der Kohle zugesetzt, indem sie, wie bei allen genden Versuchen, auf das innigste mit ihr gemengt wurden; fehlte also die Kieselsäure.

Bei dem vierten wurde statt dessen Chlornatrium weggelas- r; es fehlte also Natrium.

Bei dem fünften wurde der phosphorsaure Kalk weggelassen; fehlte also Phosphorsäure.

Bei dem sechsten der schwefelsaure Kalk. Es fehlte also wefelsäure.

Bei dem siebenten das kohlensaure Manganoxydul, und um her zu sein, dass auch das Eisenoxyd, welches bei diesem suche angewendet wurde, ganz frei von Mangan sei, war selbe durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt worden. Es te folglich Mangan.

Bei dem achten wurde das Chlorkalium und das kieselsaure fortgelassen und statt dessen 1,5 pC. fein geriebener und hlämmter Bergkrystall zugesetzt. Es fehlte folglich Kali.

Für jeden dieser Versuche waren drei verschiedene Gefässe immt. In jedes derselben ward ein Gerstenkorn eingelegt, dass jeder Versuch dreifach angestellt wurde. Die Gefässe en aus Zink, das mit einem starken Ueberzuge von Colopho- und Wachs versehen war. Sie hatten oben einen Durch- er von 1,75 und unten von 0,5 Zoll, bei einer Höhe von ll. Um die Schwankungen der Temperatur, welche bei so n Gefässen leicht eintreten können, zu vermeiden, waren r 12 derselben in Deckel eines hölzernen Kastens ein-

gepasst, in welchem sich Sand befand, so dass die Zinkgefässe ganz mit Sand umgeben waren.

Diese Kasten wurden in ein Vorfenster eines nach der Südseite gelegenen Zimmers gestellt. Durch Oeffnen kleiner Scheiben war es möglich die Luft gehörig zu erneuen. Wenn auf diese Weise das Auffallen von Staub auch nicht vollständig vermieden werden konnte, so war es doch so gering als es bei solchen Versuchen zu erreichen ist.

So oft die Kohle trocken war, wurde sie mit destillirtem Wasser begossen, und um den fehlenden Stickstoff den Pflanzen zuzuführen, wurde von Zeit zu Zeit dem Wasser $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts an kohlensaurem Ammoniak zugesetzt. Eine Quantität, die für die Zunge nicht bemerkbar ist.

In den Gefässen, welche die Kohle ohne allen Zusatz enthielten, gelangten die Pflanzen bis zu einer Höhe von 5 Zoll. In den übrigen hatten sie sich entweder nur kümmerlich oder gar nicht entwickelt. Da sich in den letzteren fast überall ein Anflug eines weisen Salzes auf der Oberfläche der Kohle gezeigt hatte, so entstand die Vermuthung, dass die Kohle zuviel auflösliche Salze enthalten haben möchte. Um diese zu entfernen, wurden die Pflanzen aus der Kohle herausgenommen und sodann jede der oben erwähnten 7 Mischungen, mit welchen die Versuche No. 2—8 incl. angestellt worden waren, mit Wasser ausgezogen. Hiernach wurden mit jeder derselben drei neue Gefässe gefüllt und in jedes Gefäss zwei Gerstenkörner eingelegt.

Nun entwickelten sich die Pflanzen ungleich kräftiger und erreichten in einigen dieser Mischungen sogar eine Höhe von 14 Zollen, während die in den Gefässen mit reiner Kohle sich auch jetzt wieder nur bis zu der Höhe von 5 Zoll entwickelt hatten.

Es geht hieraus hervor, dass die Anwesenheit von einer nur geringen Menge von Salzen der Vegetation schon nachtheilig ist. Anfänglich sind zwar der Kohle 15,5 pC. ihres Gewichts an Salzen zugesetzt worden, hiervon aber waren nur das Chlornatrium und Chlorkalium auflöslich, die zusammen nicht mehr als 1 pC. ausmachen, und von den schwer löslichen wie z. B. von Gips waren nur sehr geringe Mengen vorhanden. Dabei *fand kaum eine* Entwickelung statt. Als aber hiervon der grösste

durch das Ausziehen mit Wasser entfernt worden war,
ckelten sich die Pflanzen besser, wiewohl selbst nach die-
Behandlung die Quantität der zurückgebliebenen Salze noch
oss gewesen zu sein scheint. Entschieden zeigten übrigens
Versuche, dass die Gerste sich ohne alle mineralischen
lanzen nicht entwickeln kann, sondern abstirbt, wenn sie
Höhe von etwa 5 Zoll erreicht hat, dass hingegen bei einem
gen Zusatz von Salzen die Vegetation viel weiter vorschrei-
In wie weit es aber möglich sei, der Kohle die geringen
en der verschiedenen Salze so beizumischen, dass sie überall
mässig vertheilt sind, und dass eine vollständige Entwicke-
der Pflanzen erzielt wird, können nur spätere Untersuchun-
entscheiden.

Auch bei anderen ähnlichen Versuchen, welche der Verf.
stellt hat, gab sich der nachtheilige Einfluss der Salze eben
estimmt zu erkennen. Statt der Kohle wurde nämlich ein
icher Feldspath benutzt, der in Schlesien nahe bei Schrei-
sau vorkommt, und auf der hiesigen Königlichen Porzellan-
factur verarbeitet wird. Derselbe war auf dieser Fabrik
lst eiserner Stampfen zerkleinert worden. Er wurde theils
angewendet, theils wurden ihm alle die oben erwähnten
zugesetzt, und zwar auf 100 Theile Feldspath:

Kohlensaurer Kalk	2,0	pC.
Kohlensaure Magnesia	2.0	„
Kohlensaures Manganoxydul	0,5	„
Schwefelsaurer Kalk	1,0	„
Phosphorsaurer Kalk	2,0	„
Chlornatrium	0,5	„
Kiesels. Kali	1.0	„
Spatheisenstein *)	1.0	„
	10,0	„

*) Der Spatheisenstein schien sich, da er in kohlensaurem Wasser
slich ist, besser für die Vegetationsversuche zu eignen, als geglüh-
isenoxyd, das ganz unlöslich ist. Der zu diesen Versuchen benutzte
von Lobenstein und enthielt nach einer Analyse, welche der
maceut Herr Hagen in meinem Laboratorium ausgeführt hat:

Eisenoxydul	45,79	p. C.
Manganoxydul	11,34	„
Kalkerde	1,08	„
Magnesia	3,25	„
Kohlensäure	39,27	„
	100,73	„

Ausserdem wurde ein Versuch angestellt, bei welchem dieselben Salze mit Ausnahme des phosphorsauren Kalks, sowie ein dritter Versuch, wo sämmtliche Salze mit Ausnahme des kieselsauren Kali dem Feldspath beigemischt waren. Mit einem jeden von diesen drei Gemischen wurden drei kleine Porcellantöpfe gefüllt, und in jeden 3—4 Gerstenkörner eingelegt, die mit destillirtem Wasser begossen wurden. Allein die Körner gingen nicht auf.

Darauf wurden die verdorbenen Körner herausgenommen und jedes der drei Gemische mit destillirtem Wasser ausgezogen. Als nun wieder mit einem jeden drei Porcellantöpfe gefüllt und in jeden die Gerstenkörner eingelegt waren, gelangten die Pflanzen in allen drei Gemischen durchschnittlich bis zu einer Höhe von 11 Zoll, und entwickelten einige 5, andere 7 Blätter.

Neben diesen Gemischen waren auch einige Körner von Gerste in reinen Feldspath eingelegt worden. Diese erreichten eine Höhe von 15 Zoll und entwickelten 7 vollständige Blätter. Dabei setzten sämmtliche Pflanzen Aehren an, und eine derselben brachte zwei vollständig ausgebildete Körner. Wogegen in allen anderen Versuchen sowohl mit Kohle als mit Feldspath keine Spur einer Aehre sich gezeigt hatte. Auch besassen die in dem reinen Feldspath erzeugten Pflanzen soviel Kraft, dass, als die unteren Blätter schon ganz verwelkt waren, wenigstens bei zweien derselben neue Schösslinge hervorkamen.

Ein ganz ähnliches Resultat gab ein Versuch, bei welchem derselbe Feldspath angewendet wurde, von dem jedoch ein Drittel fein gemahlen und geschlämmt worden war, und zwar auf der hiesigen Porcellanfabrik, wo diess im Grossen ausgeführt wird. In diesem hatte eine Pflanze sogar eine Höhe von 20 Zoll erreicht, und lieferte 4 vollständig ausgebildete Körner. Ueberhaupt waren die Pflanzen in dieser feinkörnigen Masse kräftiger als die in dem gröblichen Feldspath, aber ihre erste Entwickelung hatte eine viel grössere Zeit erfordert als in diesem.

Diese beiden letzten Versuche zeigen, von wie grossem Einfluss die mechanische Beschaffenheit des Bodens auf die Vegetation ist. Zu beiden war derselbe Feldspath verwendet, beide waren zu gleicher Zeit begonnen und unter ganz gleichen Umständen fortgeführt, aber der Verlauf der Vegetation war bei

beiden ganz verschieden. In dem grobkörnigen Feldspath waren die Körner schon nach fünf Tagen sämmtlich aufgegangen, während sie in dem feinen acht Tage bedurften. Dieser letztere war nämlich durch das Befeuchten mit Wasser so hart und fest geworden, dass man kaum mit einem scharfen Eisen ein Loch hineinbohren konnte, und es war daher natürlich, dass die entstehenden Blattkeime sich kaum einen Weg durch ihn zu bahnen vermochten. Als die Pflanzen sich aber bis zu einer Höhe von 5 Zoll entwickelt hatten, zeigten die in dem feinen Feldspath ein viel kräftigeres Ansehn, und eilten jenen in der Vegetation voraus. Wahrscheinlich hat diess seinen Grund darin, dass die feinere Masse die Feuchtigkeit besser hält, und die Kohlensäure und das Ammoniak aus der Atmosphäre in grösseren Mengen absorbirt.

Ausserdem wäre es auch noch möglich, dass der Feldspath theilweise zersetzt würde, und dass diess bei dem feinen leichter vor sich ginge als bei dem gröbern.

Dass aber die Vegetation in dem reinen Feldspath überhaupt soviel besser stattgefunden hat, als in dem mit Salzen versetzten, selbst wenn der auflösliche Theil dieser letzteren durch Ausziehen mit Wasser fortgeschafft war, liefert den Beweis, wie geringe Mengen von Salzen die Pflanzen zu ihrer Entwicklung bedürfen und wie nachtheilig die Anwesenheit von grösseren Mengen ist.

Ausser diesen Versuchen, welche bei der vorgeschrittenen Jahreszeit im vergangenen Herbste abgebrochen werden mussten, hat der Verf. auch durch Versuche zu erörtern gesucht, in wie weit die thierischen, und vegetabilischen Abfälle, welche dem Boden zugeführt werden, um seine Ertragfähigkeit zu erhöhen, diess nur durch die in ihnen enthaltenen Mineralstoffe bewirken, oder ob auch ihre organischen Bestandtheile eine wesentliche Rolle dabei spielen. Er ging hierbei von der Betrachtung aus, dass wenn ein Boden, von dem bekannt ist, dass sich eine bestimmte Pflanze vollständig auf ihm entwickeln kann, im Stande sein sollte, dieselbe Pflanze noch ebenso kräftig hervorzubringen, nachdem ihm alle organischen Bestandtheile, welche er enthielt, vollständig entzogen worden, diess ein Beweis dafür sein würde, dass die Letzteren ohne allen Einfluss für die Vegetation sind.

Um zu untersuchen in wie weit diess der Fall sei, wurde eine Quantität einer Ackererde, welche nach der Aussage des Besitzers ohne neue Düngung für die Bestellung mit Gerste geeignet war, in einem bedeckten Tiegel bis zum vollständigen Glühen erhitzt und während einer Stunde in diesem Zustande erhalten. Nach dem Erkalten zeigte die Masse eine schwarze Farbe die von der Kohle herrührte, welche bei der Zersetzung der organischen Bestandtheile zurückgeblieben war.

Um dieselbe zu entfernen wurde ein Theil dieser schwarzen Erde so lange in einem Strome von Sauerstoff erhitzt, bis sie nichts Verbrennliches mehr enthielt. Nach dem Glühen im Sauerstoff hatte die Erde eine rothe Farbe.

Es wurde sowohl in der ungeglühten als auch in der geglühten und noch Kohle enthaltenden, als endlich in der von allen organischen Bestandtheilen gänzlich befreiten Erde, deren jede in einem Gefäss aus Porcellan oder Glas enthalten war, Gerste eingelegt. Die Jahreszeit war schon etwas vorgeschritten, denn es geschah diess im Monat Juni, allein die Pflanzen gingen schnell auf und entwickelten sich in allen drei Gefässen auf ganz ähnliche Weise. Nach einer Vegetationsperiode von etwa zehn Wochen erreichten sie eine Höhe von etwas mehr als 15 Zoll und hatten sämmtlich Aehren angesetzt, die indess nicht mehr als 4 vollständig ausgebildete Körner enthielten.

Es geht aus dieser gleichmässigen Entwicklung hervor, dass die geringen Mengen von organischen Resten, welche sich in den gewöhnlichen Ackererden, wenn sie nicht frisch gedüngt sind, vorfinden, auch einen kaum bemerkbaren Einfluss auf die Vegetation ausüben. Zum Vergleich war zu derselben Zeit von derselben Gerste in eine Gartenerde eingelegt worden, die im Jahre zuvor frischen Dünger erhalten hatte; dieselbe war in einem Blumentopfe von Porcellan enthalten, der neben den im vorigen Versuche erwähnten aufgestellt wurde. In dieser Erde war die Vegetation ungleich kräftiger und die Halme viel stärker als in der Ackererde. Die Pflanzen erreichten zwar keine grössere Höhe als in jener und die Aehren enthielten auch nur fünf Körner, aber die ganze Pflanze war viel blattreicher und üppiger.

Es wäre möglich, dass die Gartenerde die für die Gerste nöthigen mineralischen Bestandtheile in einem leichter assimilir-

baren Zustände enthalten hat als die Ackererde, und dass hierauf ihre grössere Fruchtbarkeit beruhte, indessen drängt sich doch der Gedanke auf, dass die organischen Substanzen derselben nicht ohne Einfluss geblieben sind.

Um bestimmter zu erfahren ob und in wieweit diess der Fall gewesen ist, versuchte der Verf. den Boden zu düngen ohne den Dünger mit demselben in Berührung zu bringen, so also dass dieser seine Wirkung nur aus der Entfernung ausüben konnte.

Zu dem Ende wurde eine Quantität von der in einem Strome von Sauerstoff geglühten Ackererde in ein Glas gebracht, das in ein Gefäss aus Zink eingesetzt war, und diess letztere durch eine hohe Glosglocke hermetisch verschlossen, nachdem zuvor 8 Gerstenkörner in die Ackererde eingelegt waren. Unter der Glocke befand sich, getrennt von der Ackerde, eine Quantität frisch gedüngter Gartenerde. Um sicher zu sein, dass das für die Vegetation nöthige Sauerstoffgas stets in hinreichender Menge gegenwärtig sei, wurde ½ Kub. Fuss atmosphärische Luft jeden Tag mittelst eines Aspirators durch die Glocke gesogen. Damit sich aber der Einfluss des Düngers um so bestimmter erkennen lasse, wurde diese atmosphärische Luft, bevor sie in die Glocke eintrat, von allem Ammoniak und aller Kohlensäure befreit. Auch war dafür gesorgt, dass die Pflanzen während der Vegetation mit destillirtem Wasser begossen werden konnten, das frei von Kohlensäure war und unter die Glocke gebracht werden konnte, ohne mit der äussern Luft in Berührung zu kommen.

Neben diesem Apparat, der vor einem nach der Sonnenseite liegenden Fenster stand, wurden noch zwei ganz ähnliche aufgestellt. Der eine derselben enthielt gleichfalls von der im Sauerstoff geglühten Ackererde, der andere aber dieselbe Erde in ihrem ungeglühten Zustande mit allen ihren organischen Bestandtheilen. In beiden Apparaten aber fehlte die gedüngte Gartenerde.

Unter allen drei Glocken war die Gerste in den letzten Tagen des Juni eingelegt worden, unter jede 8—10 Körner. Innerhalb der ersten 14 Tage war kein Unterschied in der Entwicklung der Pflanzen wahrzunehmen. Von dieser Zeit aber zeichneten sich die unter der ersten Glocke vor den beiden

andern, bei welchen die Gartenerde fehlte, sehr auffallend aus. Nach etwa drei Wochen war die Vegetation in den beiden letzteren beendet, die Pflanzen hatten eine Höhe zwischen 7 und 11 Zoll, einzelne sogar bis 17 Zoll erreicht und das dritte oder vierte Blatt entwickelt, wurden aber zuletzt weiss und welk. Dagegen fuhren die unter der ersten Glocke befindlichen Pflanzen, welche ihnen, wie gesagt, um diese Zeit nur wenig voraus waren, fort sich zu entwickeln. Nach etwa acht Wochen fingen sie an Aehren anzusetzen, deren Körnerzahl zwischen 2 und 8 schwankte, und dabei hatten sie eine Höhe von 24—28 Zoll erreicht, so dass sie sich in ihrer Glocke bedeutend krümmen mussten. Auch hatten sie mehrere Schösslinge getrieben. Ueberhaupt gelangten sie zu einem viel kräftigeren Ansehn, als die in derselben Erde gezogenen Pflanzen, welche sich unbedeckt entwickelt hatten, während die unter den Glocken ohne Gartenerde gezogenen, weit hinter jenen zurückblieben. Nur die Körner hatten sich nicht ausgebildet, sondern waren sämmtlich taub.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass der Dünger eine Wirkung ausübt, auch wenn er gar nicht mit dem Boden in Berührung ist. Schon Theodore von Saussure*) hat einen ähnlichen Versuch angestellt, indem er Zuckererbsen unter einer Glocke in deren oberem Theile ein Gefäss mit Dünger befestigt war, wachsen liess, wobei er ebenfalls einen vortheilhaften Einfluss des Düngers auf die Vegetation beobachtete. Indessen konnte man gegen Saussure's Versuche einwenden, dass er die Pflanzen nicht in Erde, sondern in Wasser wachsen liess, und ihre Entwicklung nur während zehn Tagen beobachtete. In dieser ersten Entwicklungsperiode aber erhält die Pflanze noch hinreichend Nahrung aus dem eigenen Saamenkorn, so dass eine Täuschung wohl möglich gewesen wäre. In dem eben erwähnten Versuche aber ist das Resultat so schlagend, dass kein Zweifel obwalten kann.

Man könnte behaupten. dass die Gartenerde hier nur insofern gewirkt habe, als sie der Luft, welche mit den Pflanzen in Berührung kam, die ihr zuvor entzogene Kohlensäure und das Ammoniak ersetzte, und dass sie, wenn diese in jener Luft verhanden gewesen wären, gar keinen Einfluss ausgeübt haben

*) *Recherches chimiques sur la végétation p. 32.*

würde. Ich bedauere, dass die im Herbst schon zu weit vorgeschrittene Jahreszeit mir nicht mehr gestattete, diesen Einwand durch vergleichende Versuche zu widerlegen. Indess war das ganze Aussehn und die Entwicklung der Pflanzen unter der Glocke, wo zugleich Gartenerde war, soviel kräftiger als bei denen, welche sich in demselben Boden ohne bedeckt zu sein, entwickelt hatten, dass ich nicht zweifle das Resultat werde ebenso günstig ausfallen, wenn die Luft nicht zuvor von jenen Stoffen befreit wird. Da aber der Dünger eine so entschiedene Wirkung aus der Entfernung, also nur durch seine organischen Bestandtheile ausübt, so ist man gezwungen zuzugeben, dass diese Bestandtheile auch einen ähnlichen Erfolg bei gewöhnlicher Düngung haben.

Fasst man hiernach die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung zusammen, so sind sie folgende:

1. Ohne die Gegenwart von mineralischen Stoffen erreicht die Gerste nur eine Höhe von etwa 5 Zoll und stirbt dann ab.
2. Bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von mineralischen Stoffen findet eine vollständige Entwicklung statt.
3. Ist eine etwas grössere Menge vorhanden, so entwickelt sich die Pflanze kümmerlich oder gar nicht.
4. In reinem Feldspath erlangt die Gerste eine vollständige Ausbildung und bringt Saamen hervor.
5. Je nachdem der Feldspath als gröberes oder feineres Pulver angewendet wird, ist der Verlauf der Vegetation verschieden.
6. Der Dünger übt auch aus der Entfernung seine befruchtende Wirkung aus. Er wirkt daher nicht allein indem er dem Boden gewisse mineralische Stoffe zuführt, sondern seine organischen Bestandtheile tragen auch und zwar wesentlich zur Beförderung der Vegetation bei.

XV.

Ueber das galvanische Verhalten und die Leitungsfähigkeit der Mineralkörper als Kennzeichen.

Von
Prof. *v. Kobell.*

(Gel. Anzeigen der k. baier. Akademie der Wissenschaften.)

Bekanntlich werden zur Erzeugung eines galvanischen Stromes drei chemisch verschiedene leitende Substanzen erfordert, wovon die eine gewöhnlich ein zusammengesetztes Fluidum ist. Wenn der galvanische Strom eine hinlängliche Stärke besitzt, so wird der flüssige Leiter zersetzt und besteht er aus einer geeigneten Salzauflösung, so begiebt sich die Säure oder ihr Stellvertreter zu dem positiven festen Leiter oder zur *Anode*, die Base dagegen zu dem negativen oder zur *Kathode*. Bei aufgelösten Metallsalzen wird das Metall auf der Kathode oft regulinisch ausgeschieden. Es schien mir zur Erweiterung der mineralogischen Kennzeichen von Interesse, das galvanische Verhalten vorzüglich der natürlich vorkommenden metallischen Verbindungen zu untersuchen, zunächst in Combination mit Zink, gegen welches sie sämmtlich negativ sind und als Kathoden gebraucht wurden. Da es mir dabei nur um leicht nachweisbare Kennzeichen zu thun war, so wählte ich folgendes Verfahren. Ich verschaffte mir mehrere Kluppen von Zinkblech, indem ich solches Blech zu Streifen von ohngefähr 6 Zoll Länge und ¼ Zoll breit schnitt und die Enden zusammenbog. Das zu prüfende Mineral wurde als ein Stück von einigen Linien Grösse mit den Enden der Kluppe gefasst und in eine Auflösung von Kupfervitriol eingesenkt. Der dabei entstehende galvanische Strom, wenn das Mineral ein Leiter, ist schnell vorübergehend, da sich das Zink sogleich mit Kupfer belegt und die weitere galvanische Wirkung auf die Probe selbst nur von sehr geringem Einflusse ist; gleichwohl werden dabei alle besseren Leiter leicht erkannt, indem sie sich mehr oder weniger schnell mit Kupfer belegen. Da nur einige Zinkstreifen und eine kleine Schaale mit Kupfervitriollösung zu den Versuchen nothwendig, so dürften die daraus

ergebenden Kennzeichen als Controle oder Zugabe anderer
en Werth haben. Bei Anstellung der Versuche selbst ist
zu bemerken, dass die Enden der Kluppe rein gefeilt und
Proben ganz frisch geschlagene Bruch- oder Spaltungsstücke
müssen und dass man beim Einklemmen oder Fassen mit
Kluppe darauf achte, das Zink wo möglich mit Flächen der
e, nicht mit Ecken oder scharfen Kanten in Berührung zu
gen.

Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur ange-
, bei erhöhter wird die Wirkung verstärkt. Das Eintauchen
Proben dauerte 1 Minute, dann wurden sie in Wasser
icht und abgespült und mit einem Tuche getrocknet.

Es zeigten sich als gute Leiter und belegten sich schnell
Kupfer:

Amalgam.
Antimon gediegen.
Antimonsilber.
Antimonfahlerz.
Arsenik gediegen.
Arsenikfahlerz.
Arsenikkies prismatischer.
Arsenikkies axotomer.
Blättererz.
Bleiglanz.
Buntkupfererz.
Glanzkobalt.
Gold gediegen.
Graphit.
Kupferglanz.
Kupferkies.
Magneteisenerz.
Magnetkies.
Nickelwismuthglanz.
Palladium gediegen.
Platin gediegen.
Rothnickelkies.
Schrifttellur.
Schwefelkies tess.
Schwefelkies rhomb.

Schwefelkobalt.
Selenblei.
Silber gediegen.
Speisskobalt.
Tesseralkies von Modum $Fe\overset{..}{A}s_3$.
Weisskupfererz.
Wismuth gediegen.

Wenn man ein Stückchen Kupferkies nur an den Berührungspunkten mit Kupfer überlaufen lässt und dann herausnimmt und abtrocknet, so überläuft es in kurzer Zeit mit schönen bunten Farben. Ich habe schon früher einmal diese interessante Erscheinung erwähnt, die man bei grösseren Stücken hervorbringen kann, wenn man sie mit frischen Bruchflächen auf ein Zinkblech legt und so einige Secunden lang in Kupfervitriol eintaucht. Eisenkies zeigt die Erscheinung nicht, Magnetkies aber zeigt blaue Anlauffarbe. —

Weniger gut leitend als die vorigen belegten sich in der Nähe der Berührungsstellen mit Kupfer:

Antimonsilberblende.
Arsensilberblende.
Bournonit (schwach).
Glaserz.
Ilmenit (schwach).
Molybdänglanz.
Tellur gediegen.
Titaneisen von Egersund (schwach).
Wismuthglanz (schwach).
Zinkblende, wenn eine Spaltungsfläche mit dem Zink berührt wurde.

Zinnstein in den schwärzlichbraunen Krystallen. Hier zeigte sich die seltsame Erscheinung, dass von einem und demselben Krystalle die innern gelblichen stark durchscheinenden Theile fast gar nicht mit Kupfer belegt wurden, während sich die äusseren schwärzlichen und fast undurchsichtigen gut leitend zeigten. Es konnte an letztern keine sichtbare Einmengung bemerkt werden, auch keine Wirkung auf die Magnetnadel.

Nicht leitend zeigten sich unter diesen Verhältnissen:

Antimonblende.
Antimonglanz.

Braunit.
Chlorquecksilber.
Chlorsilber.
Chromeisenerz.
Dufrenoysit.
Eisenglanz vom Fichtelgebirg.
Eisenglanz von Elba.
Eisenglanz fasriger.
Federerz.
Franklinit.
Geokronit.
Hauerit.
Hausmannit.
Jamesonit.
Kibdelophan (Spur).
Manganglanz.
Manganit.
Operment.
Psilomelan.
Pyrolusit.
Realgar.
Rothkupfererz.
Rutil.
Silberfahlerz von Freiberg.
Sprödglaserz (Spur).
Tantalit.
Uranpecherz.
Wolfram.
Yttertantal.
Zinkenit.
Zinnober.
Zinnerz kornisches.

Es sind auf diese Weise mehrere ähnliche Mineralien sehr t zu unterscheiden, z. B. Magneteisenerz von Titaneisen, meisenerz etc., Bleiglanz von den verschiedenen Verbinen von Schwefelblei und Schwefelantimon, Fahlerz von Duysit, Bournonit etc., Graphit von Molybdänglanz, manchem en Glimmerschiefer etc.

Die meisten Oxydverbindungen der Metalle zeigen, wie auch

die nichtmetallischen Substanzen, keine zur Stromerzeugung hinlängliche Leitungsfähigkeit, wenn sie auch nicht zu ausgemachten Isolatoren gehören; manche Metallverbindungen werden aber leitend, wenn sie vorher vor dem Löthröhre im Reduktionsfeuer geschmolzen wurden, wie z. B. die Kupferoxydverbindungen, Chlorkupfer, Chlorsilber etc. Wenn Rotheisenerz und Brauneisenerz im Reduktionsfeuer anhaltend scharf geglüht werden, überlaufen sie ebenfalls mit Kupfer; beim Pyrolusit und Manganit zeigt sich nach dem Glühen zwar kein deutliches Ueberlaufen mit Kupfer, doch wird etwas davon abgesetzt, wie sich nach dem Befeuchten mit Salzsäure vor dem Löthrohre zeigen lässt. Das Verhalten der Manganerze überhaupt ist auffallend, da wenigstens das Manganperoxyd gewöhnlich zu den bessern Leitern gerechnet wird. —

Interessant ist auch das Verhalten der Anthracite. Ich untersuchte mehrere von verschiedenen Fundorten. Als gut leitend zeigte sich ein Anthracit von lichter, stahlgrauer Farbe, angeblich von Schönfeld im Erzgebirge; er ist schiefrig und von gelblichem Kalksinter durchsetzt. Eine andere Varietät von Lischwitz bei Gera und von Quetschen bei Hof, mit graulichem Kalkspath verwachsen auf dichtem Uebergangskalk, belegte sich während einer Minute*) ebenfalls, wenigstens um die Berührungsstellen. Die meisten Anthracite aber, die ich prüfen konnte, zeigten kein Belegen, so die Anthracite von Hattingen im Jülch'schen, von Südwallis, auch ein schwärzlichgrauer von Schönfeld und die ausgezeichneten Varietäten von Schnilkill in Nordamerika.

Es werden zahlreiche Beispiele angeführt, wie durchsetzende Basalte, Dolerite, Phonolithe, Porphyre und Melaphyre, sogar Diorite, Stein- und Braunkohlen in ihrer unmittelbaren Nähe in Anthracit verwandelt haben und die Geologen heben diesen Umstand besonders hervor, um damit die pyrogene Natur dieser

*) Das Eintauchen auf die Dauer einer Minute ist zweckmässig, denn bei längerem Eintauchen wirkt die leitende Substanz nicht mehr allein zur Belegung, sondern das einmal angeschossene Kupfer wird nun der Leiter und das langsame Ueberziehen der Masse erfolgt, wie das Ueberziehen der Farben in der Galvanographie, mehr durch Ausbreitung und Ueberwuchern der Kupfertheilchen, die an ein bereits vorhandenes sich anschliessen, als durch die Leitung der Unterlage.

Gesteine darzuthun. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen eines solchen Falles am Meissner in Hessen, wo eine Basaltmasse von mehreren 100 Fuss Mächtigkeit, ein Braunkohlenlager, von dem sie nur durch eine dünne Thonschicht getrennt ist, überdeckt. Die Braunkohle ist abwärts, auf 7—8 Fuss weit, mehr oder weniger verändert, und die dem Basalt zunächst liegenden Theile zeigen eine stängliche Absonderung und sind in Anthracit verwandelt, während sich weiter Uebergänge bis zur unveränderten Braunkohle verfolgen lassen. Ich habe diese Stangenkohle vom Meissner geprüft, sie zeigte aber durchaus kein Belegen. Vor dem Löthrohre verhielt sie sich übrigens wie die meisten Anthracite, indem sie im Kolben nur Wasser und keinen Theer absetzte, jedoch einen mehr brenzlichen Geruch entwickelte als es bei anderen der Fall ist. Um diese Erscheinungen aufzuklären, stellte ich einige Versuche mit Schwarzkohlen an. Ich erhitzte kleine Stücke in einem lose bedeckten Platintiegel über der Weingeistlampe, bis sich keine brennbaren Gasarten mehr entwickelten. Dabei waren die Kohlen durch ihre ganze Masse in's Glühen gekommen. Ich untersuchte nun solche leicht gebrannte Koks, sie zeigten sich aber eben so wenig leitend als die Steinkohlen selbst, nur an einzelnen Stellen in der Nähe des Zinks erschien an einigen ein Kupferanflug. Wenn ich aber diese Koks weiter in der Pincette vor dem Löthrohre durchglühte, so zeigten sie sich nun gut leitend und überliefen schnell mit Kupfer.

So verhalten sich alle Stein- und Braunkohlen, und auch die gewöhnlichen Holzkohlen werden erst leitend, wenn sie in einem Hitzgrade, wie ihn das Löthrohr hervorbringt, durchgeglüht werden. Es geht daraus deutlich hervor, *dass die Stangenkohle des Meissner keiner heftigen Glühhitze ausgesetzt gewesen sein kann,* denn Koks, die einmal so stark gebrannt wurden, dass sie gute Leiter sind, verlieren diese Eigenschaft nicht, auch wenn sie feuchter Luft ausgesetzt sind und Wasser aufgenommen haben, wie überhaupt diese Körper ausser ihrer Verbrennlichkeit zu den unveränderlichsten gehören. — Nun sollte man freilich denken, dass eine feuerflüssige Basaltmasse von solcher Mächtigkeit, wie die am Meissner, besonders als Ueberlagerungsmasse eine bedeutende Hitze auf die Unterlage ausgeübt habe, und es bleibt das angegebene Verhalten der

Stangenkohle immer räthselhaft, wenn man auch annimmt, dass die Zwischenlage des Thons (ist dieser hartgebrannt?) die Wirkung auf die Kohlen geschwächt habe. Leider fehlt es mir an Vorkommnissen von Anthracit, welcher aus Kohlen durch unmittelbare Berührung mit vulkanischen oder pyrogenen Gesteinen gebildet wurde. Den Geologen wird aber das hier erwähnte Experiment zur Prüfung der galvanischen Leitungsfähigkeit ein willkommenes Kennzeichen sein, um zu entscheiden, ob solche Koks einer hohen Hitze ausgesetzt waren oder nicht, denn was oben von dem Durchglühen der Steinkohlen vor dem Löthrohre gesagt wurde, gilt natürlich auch von den Anthraciten; alle werden nach einer solchen Erhitzung gut leitend und auch bei denen, welche für sich schon leitend sind, zeigt sich diese Eigenschaft nach solchem Durchglühen erhöht. Dass dieses Glühen übrigens gar kein ausserordentlicher Hitzgrad ist, kann man daraus entnehmen, dass es noch lange nicht hinreicht, um z. B. leichflüssige Silicate, die nicht viel schwerer schmelzbar sind als gewöhnliches Glas, in Stücken von halber Erbsengrösse in vollkommenen Fluss zu bringen.

Ob durch fortschreitende Zersetzung von Steinkohlen ohne Feuer ein leitender Anthracit entstehen könne, wissen wir nicht, der Anthracit von Hof scheint dafür zu sprechen. Ein durch Verkokung entstandener leitender Anthracit mag aber in sehr verschiedenen hohen Hitzgraden sich befunden haben, hierüber giebt unser Experiment keinen Aufschluss; zeigt dagegen mit aller Bestimmtheit, *dass ein nichtleitender Anthracit in keiner heftigen Glühhitze sich befunden habe*, in keinem Falle in einer Hitze, wie sie erforderlich wäre, um Sandsteine zu fritten oder die beobachteten durchsetzenden Gesteine zum Schmelzen zu bringen.

Die geeigneten Untersuchungen der hier einschlägigen Fälle dürften uns wichtige Aufschlüsse über manche Gesteinsbildungen und geologische Erscheinungen geben, wie sie kaum auf irgend einem andern Wege so leicht und sicher erhalten werden können.

XVI.

Ueber die Schwefelsäuren.

Von

J. Fordos und *A. Gélis.*

(Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII, 451.)

Band XLIX, 417 dieses Journals haben Sobrero und Selmi die Resultate einiger Versuche über die Zersetzungsprodukte des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser veröffentlicht.

Diese Reaktion war schon von Wackenroder und Lenoir studirt und als Endprodukt derselben die Pentathionsäure aufgefunden worden.

Sobrero und Selmi stellten die Frage auf, ob diese Säure die einzige unter diesen Umständen erzeugte sei und hielten es der Mühe werth, die Flüssigkeit zu untersuchen, obgleich die Antwort auf die Frage ohne neue Versuche gegeben werden konnte. Sie fanden in der Flüssigkeit ausser der Pentathionsäure: Tetrathionsäure, dithionige Säure und Schwefelsäure.

Diese beiden Chemiker sagen: „Es wäre von Wichtigkeit auszumitteln, unter welchen Umständen sich die eine oder die andere der erwähnten Säuren bildet; jedenfalls ist der Unterschied der Produkte von dem relativen Verhältnisse beider Gase, ausserdem von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit, in der die Zersetzung vor sich geht, und endlich von der Temperatur abhängig. Wir haben in dieser Hinsicht kein einziges Factum.“

Es ist unsere Ansicht, dass derartige Fragen bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr aufgestellt werden dürfen, da man zu ihrer Lösung nur an eine der Haupteigenschaften der Pentathionsäure und ihrer Salze zu denken braucht, welche wir in unserer letzten Abhandlung über die Schwefelsäuren angegeben haben.

Aus unseren in dieser Abhandlung veröffentlichten Resultaten geht hervor, dass die Pentathionsäure, sowohl frei, als auch an Basen gebunden, ein ausserordentlich veränderlicher Körper ist. Die Säuren der Thionreihe sind um so veränderlicher, je mehr sie Schwefel enthalten, und die Pentathionsäure, als die

schwefelreichste Säure dieser Reihe, ist auch diejenige, die sich am leichtesten zersetzt.

Eine wässrige Lösung der Pentathionsäure oder die eines ihrer Salze kann nicht ohne Trübung aufbewahrt werden. Sogleich nach ihrer Bereitung verliert sie ihre Durchsichtigkeit und es bildet sich ein Absatz von Schwefel, der an den Wänden des Gefässes krystallinisch erscheint. Das erste Produkt dieser Zersetzung, welches durch die Gleichung;

$$S_5O_5, MO = S_4O_5, MO + S$$

ausgedrückt werden kann, ist die Tetrathionsäure. Die Herren Sobrero und Selmi hätten demnach voraussehen können, dass diese Säure unter den Resultaten einer Reaction, deren Endprodukt die Pentathionsäure ist, gefunden werden musste.

Die Zersetzung ist aber noch nicht beendigt. Die Tetrathionsäure, geht in die Trithionsäure über. Denn, wenn man eine grosse Menge einer Lösung von pentathionsaurem Baryt dargestellt hat und die Lösung in mehrere Theile theilt, um mehrere Analysen zu verschiedenen Zeiten ausführen zu können, so bemerkt man, dass die Niederschläge, die auf Zusatz von absolutem Alkohol entstehen um so geringere Menge Chlor absorbiren, je mehr man sich von der Zeit ihrer Darstellung entfernt. Vergleicht man die Aequivalentenzahl des absorbirten Chlors mit der des schwefelsauren Baryts, der durch Glühen des Salzes entstanden ist, so findet man, dass die Krystalle in den ersten Tagen 8—9 Aequivalente Chlor und spätherhin nur 7 Aequivalente absorbiren. Von diesem Augenblicke an giebt die Flüssigkeit, die bis dahin durch salpetersaures Quecksilberoxydul gelb gefärbt worden war, mit diesem Reagens schwärzliche Niederschläge, bis die Flüssigkeit nur noch trithionsauren Baryt enthält, wo dann salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag erzeugt, und jedes Aequivalent nur noch 4 Aequivalente Chlor absorbirt.

Die verschiedenen Säuren der Thionreihe werden durch Chlor sämmtlich in Schwefelsäure verwandelt und absorbiren in der That sehr verschiedene Mengen dieses Körpers, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$S_5O_5 + Cl_{10} + {}_{10}HO = 5SO_3 + 10ClH$$
$$S_4O_5 + Cl_7 + 7HO = 4SO_3 + 7ClH$$
$$S_3O_5 + Cl_4 + 4HO = 3SO_3 + 4ClH.$$

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass die Säure S_3O_5 sich ebenso wie die Säure S_4O_5 unter den Zersetzungsprodukten der Pentathionsäure vorfindet und folglich auch unter den Produkten der Reaktion der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs bei Gegenwart von Wasser. Wenn die Herren Sobrero und Selmi die Gegenwart der Trithionsäure nicht nachweisen konnten, so lag diess nur daran, dass sie mit frisch dargestellten Produkten operirten. Die Bildung der Schwefelsäure und der dithionigen Säure ist ebenfalls leicht zu erklären. Alle Säuren der Thionreihe können, abgesehen von den erwähnten Veränderungen, eine Endzersetzung erleiden, deren Produkte die Schwefelsäure, die schweflige Säure und eine veränderliche Quantität Schwefel sind. Die Schwefelsäure rührt von der letzten Zersetzung, die stets mit einer geringen Menge der Produkte stattfindet, her.

Die aus derselben Ursache entstandene schweflige Säure verwandelt sich im Augenblicke der Sättigung der Flüssigkeiten in schwefligsaures Salz, das wieder, durch Aufnahme von Schwefel, der stets in grossem Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden ist, in dithionigsaures übergeht.

Wir benutzen schliesslich die Gelegenheit, um einige Reaktionen der Säuren der Thionreihe anzugeben, die sich bis zu einem gewissen Grade, auf die vorstehenden Veränderungen beziehen. Wir meinen die Einwirkung der Alkalien und namentlich des Kalis auf die Säuren des Schwefels mit fünf Aequivalenten Sauerstoff.

Diese Säuren scheinen mit einer grossen Anzahl leicht veränderlicher Körper, wie dem Wasserstoffbioxyd und den Wasserstoffpolysulfureten, die zuerst von Thénard angegebene merkwürdige Eigenschaft gemein zu haben, bei Gegenwart von Säuren Stabilität zu erlangen. Wenn man die Chlorverbindungen des Schwefels, die mit Wasser zusammengebracht Pentathionsäure und Schwefel bilden, mit Wasser behandelt, so bemerkt man, dass die Zersetzung der Säure mit weit geringerer Schnelligkeit vor sich geht, wenn man anstatt reinen Wassers, ein solches anwendet, dass vorher mit schwefliger Säure gesättigt oder stark mit Salzsäure angesäuert worden ist. Verdünnte Auflösungen der *Alkalien hingegen* zersetzen diese Säuren, mit

Ausnahme der Dithionsäure Gay-Lussac's und Welter's leicht.

Ein merkwürdiges und gewiss unerwartetes Faktum ist aber das, dass man unter den Zersetzungsprodukten niemals Schwefelsäure findet.

Hat man Pentathionsäure und Kali angewendet, so wird die Säure gänzlich in dithionigsaures Kali durch einfache Andersgruppirung der Moleküle erzeugt:

$$2(S_5O_5, KO) + 3KO = 5(S_2O_2, KO)$$

Operirt man mit einem tetrathionsauren Salze, so findet sich das dithionigsaure Kali mit schwefligsaurem Kali in dem Verhältniss von 3 Aequivalenten des ersten zu 2 Aequivalenten des zweiten gemischt:

$$2(S_4O_5 . KO) + 3KO = 2(SO_2 . KO) + 3(S_2O_2, KO).$$

Wendet man endlich ein Salz der Säure Langlois's (S_3O_5) zu dem Versuche an, so ist die Menge des schwefligsauren Salzes weit grösser. Durch diese Reaktion entstehen 4 Aequivalente schwefligsaures Salz auf 1 Aequivalent dithionigsaures:

$$2(S_3O_5 . KO) + 3KO = 4(SO_2 . KO) + S_2O_2, KO.$$

Bei diesen drei Reaktionen sind die Quantitäten des Kalis dieselben. Das trithionsaure Salz zersetzt sich aber schwieriger als die beiden andern und erfordert ein längeres Sieden.

Das dithionsaure Salz wird durch Kalilösung nicht gespalten.

Alle diese Spaltungen sind sehr interressant und sind vollkommen von denen verschieden, welche diese Säuren freiwillig oder unter dem Einflusse von Säuren erleiden. Wir bemerken durch welches Mittel wir die vorstehenden Resultate constatiren konnten.

In allen Fällen wendeten wir frisch dargestellte und einige Minuten vor dem Versuch vermittelst Chlor analysirte Barytsalze dar. Ohne diese Vorsichtsmassregel müsste man befürchten, veränderte Produkte anzuwenden und erhielte man Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze, wie diess bei Herrn Kessler der Fall war.

Bei jedem Versuche wurde 0,1 Grm. des Salzes mit 4—5 Grm. in 50 Grm. Wasser gelösten Kalihydrates behandelt.

Nachdem das Gemenge einige Zeit lang im Sieden erhalten worden war, wurde zu der abgekühlten Flüssigkeit essigsaures

nkoxyd in hinreichender Menge gesetzt, um alles Kali zu sät-
;en.

Bei einigen Versuchen wurden zur Sättigung selbst Chlor-
asserstoffsäure oder Essigsäure angewendet; in diesen Fällen
rmied man aber mit der grössten Vorsicht jeden Ueberschuss
ı Säure.

Die so gesättigte Flüssigkeit wurde mit einer titrirten Jod-
sung behandelt, und darauf das Zinkoxyd durch verdünnte
ılorwasserstoffsäure aufgelöst.

Wenn die Flüssigkeit kein schwefligsaures Salz enthielt, so
ldete sich kein Absatz, und das Gewicht des absorbirten Jods
b die Menge des entstandenen dithionigsauren Salzes an.

Enthielt hingegen die Flüssigkeit ein schwefligsaures Salz,
wurden nach der Absorption des Jods und dem Zusatz von
ılorwasserstoffsäure einige Tropfen eines Barytsalzes zugesetzt
ıd der entstehende Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ge-
mmelt. Das Gewicht desselben gab das des schwefligsauren
ılzes an. Zog man von dem Totalgewicht des absorbirten Jods
e Quantität Jod ab, welche die gefundene schweflige Säure
fordert hatte, so gab die Differenz die in dem Gemenge ent-
ıltene dithionige Säure an.

Bei allen unseren Versuchen blieben die mit einer Säure
ehandelten alkalischen Flüssigkeiten vor der Absorption des
ıds klar, obgleich sie ein Barytsalz in Auflösung enthielten.

Der Versuch ist schnell und leicht auszuführen. Das Be-
ındeln mit Jod, wenn die Flüssigkeit mit essigsaurem Zinkoxyd
sättigt worden ist, muss aber langsam geschehen, weil das in
emselben Falle sich bildende schwefligsaure Zinkoxyd sehr
enig löslich ist und sich in Gestalt von Krystallkörnern aus-
scheidet, welche von Jod nur schwierig angegriffen werden.
esbalb wendeten wir einigemal direkt die Säure an. In diesem
ılle muss man aber die Flüssigkeiten vor der Sättigung wohl
ıkühlen, um den Verlust von schwefliger Säure zu vermeiden.

Die in dieser Notiz über die Einwirkung der Alkalien auf
e Säuren der Thionreihe enthaltenen Resultate erklären zwei
ıscheinend sich widersprechende Thatsachen. Es lässt sich
ıer jetzt leicht einsehen, warum die Chlorverbindungen des
chwefels, die beim Behandeln mit Wasser nur Säuren mit fünf

Aequivalenten Sauerstoff geben, im Gegentheil Salze der Säuren der Schwefelsäurereihe bilden, wenn man dieselben mit alkalischen Lösungen behandelt.

XVII.
Ueber die Haupteigenschaften der beiden Säuren, aus denen die Traubensäure besteht.

Von

L. Pasteur.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* ***XXVIII***, *56.*)

In der gegenwärtigen Abhandlung soll es meine Aufgabe sein zu beweisen, dass die Traubensäure eine Verbindung von zwei Säuren ist, von denen die eine die Polarisationsebene nach rechts, die andere aber nach links ablenkt. Beide Säuren haben in allen ihren Theilen identische Krystallform und sind symmetrische sich nicht deckende Polyeder. Ich will andererseits zeigen, dass die eine dieser beiden Säuren die Weinsäure ist, und dass die entsprechenden Salze beider die überraschendsten Analogien in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen. Der ganze Unterschied dieser Salze, so wie derjenige der Säuren besteht in dem umgekehrten Polarisationsvermögen und in der Symmetrie ihrer Krystallformen.

Um zugleich an den Ursprung und an die Einwirkung dieser beiden Säuren auf das polarisirte Licht zu erinnern, nenne ich dieselben *Dextroracemsäure* (*acide dextroracemique*) und *Laevoracemsäure* (*acide laevoracemique*). Die Dextroracemsäure ist die Weinsäure.

Schon in einer früheren Notiz (*Compt. rend.* ***XXIV***, ***297.***) zeigte ich die Existenz dieser beiden Säuren an, obgleich ich dieselben nur in einer sehr geringen Menge dargestellt hatte. Alles, was ich von denselben angeben konnte, war, dass sie sich gegen das polarisirte Licht umgekehrt verhielten. Seitdem war Herr Kestner — der Entdecker der Traubensäure — so gütig, mir eine grosse Quantität dieser Säure zur Verfügung

u stellen, dass ich beide genannten Säuren in reichlicher Menge erhalten konnte. Ich nehme die Gelegenheit wahr, Herrn Kestner hiermit öffentlich meinen Dank auszusprechen. Das Geschenk war ein um so werthvolleres, als bekanntlich die Traubensäure sich nicht mehr erzeugt. Herr Kestner erhielt seit der Zeit der Entdeckung dieser Säure bei der Fabrikation keine Spur mehr, und alle selbst die verschiedensten Versuche, sie künstlich zu erzeugen, blieben ohne Erfolg. Die Traubensäure ist demnach *nur einmal,* ohne Zweifel durch einen eigenthümlichen Umstand bei der Fabrikation, oder durch eine Krankheit des Weinsteins in den Trauben, erzeugt worden. Die Trauben der Voghesen enthalten jetzt eben so wenig Traubensäure, als die anderer Gegenden. Ich habe aber die Ueberzeugung, dass, wenn einmal die Aufmerksamkeit der Chemiker durch meine Resultate auf diesen Gegenstand gelenkt worden ist, die Weinsäure in Traubensäure umgewandelt werden wird.

Traubensaures Natron - Ammoniak.

Die erste Substanz, deren ich mich bediente, um aus der Traubensäure die beiden darin enthaltenen Säuren abzuscheiden, war das traubensaure Natron-Ammoniak. Vermittelst dieses Salzes konnte ich die Dextroracemsäure und die Laevoracemsäure darstellen.

Wenn man gleiche Gewichtstheile Traubensäure mit Natron und mit Ammoniak sättigt, und die neutralen Flüssigkeiten mischt, so setzt sich beim Erkalten oder bei freiwilligem Verdunsten ein Doppelsalz in schönen Krystallen ab, die nach zwei bis drei Tagen oft mehrere Centimeter Länge und Dicke haben. Bei aufmerksamer Prüfung eines jeden der sich absetzenden Krystalle fand ich, was ich auch schon in meiner ersten Abhandlung angegeben habe, dass es zwei Arten von Krystallen giebt, von denen die einen eine Hemiedrie nach rechts, die anderen aber nach links zeigen; sie haben aber genau dasselbe Gewicht, gleichviel zu welcher Zeit der Krystallisation sie aus der Flüssigkeit erhalten wurden. Die Auflösung der nach rechts hemiedrischen Krystalle lenkt die Polarisationsebene nach rechts, die der nach links hemiedrischen Krystalle nach links, und zwar beide gleich ab, so dass, abgesehen von der Lage der hemiedrischen Flächen, beide *Arten von* Krystallen in jeder Beziehung

vollkommen identisch sind. In der Folge werde ich die nach rechts hemiedrischen Krystalle dextroracemsaures Natron-Ammoniak, die nach links hemiedrischen Krystalle laevoracemsaures Natron-Ammoniak nennen. Um diese beiden Salze von einander zu trennen, muss man jeden Krystall für sich prüfen, dessen hemiedrischen Charakter beobachten und alle diejenigen zu einander legen, deren hemiedrische Flächen einerlei Richtung haben. Wenn die Krystalle gruppirt sind und auf einander sitzen, so kann man das erwähnte Auslesen nur mit einem kleinen Theile der Krystallisation vornehmen. So viel als möglich muss man isolirte, vollständige Krystalle aussuchen, deren Flächen deutlich Hemiedrie und die Richtung derselben erkennen lassen. Ich habe bemerkt, dass, wenn man in eine kalt gesättigte Lösung, zum Beispiel in die Mutterlauge einer Krystallisation, gemischte Krystalle bringt und dieselben darin in der Wärme löst, in drei bis vier Tagen sehr schöne, isolirte und leicht zu unterscheidende Krystalle erhalten werden können. Die Menge des festen Salzes, die in die Mutterlauge gebracht wird, ist je nach der Temperatur verschieden: sie muss aber eine solche sein, dass sich aus der Lösung in den ersten vierundzwanzig Stunden nur einzelne Krystalle absetzen; in den darauf folgenden Tagen sieht man, dass diese Krystalle wachsen und dass ihre Anzahl zunimmt. Die Auflösung dieses Salzes verliert beim Abdampfen etwas Ammoniak; dadurch entsteht eine kleine Menge eines aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlags eines sauren Salzes. Um die Bildung desselben zu verhindern, setze ich einige Tropfen Ammoniak zu der Lösung in dem Augenblicke, wo ich dieselbe zum Krystallisiren hinstelle.

Wenn man bei Befolgung dieser Vorsichtsmassregeln eine schöne Krystallisation erhalten hat, so giesst man die Mutterlauge ab, wischt darauf jeden Krystall einzeln mit Fliesspapier ab und schreitet sodann zum Aussuchen der beiden Arten von Krystallen. Ich bemerke noch, dass man stets eine Krystallisation des Morgens aus dem Krystallisirgefässe entfernen muss, weil durch die Steigerung der Temperatur während des Tages ein Theil der Krystalle wieder aufgelöst wird und die hemiedrischen Flächen verschwinden.

Man begreift leicht, dass durch das Aussuchen das dextro-

racemsaure Salz nur schwierig vollständig von dem laevoracemsauren getrennt werden kann. Bei dem Aussuchen dieser an einander sitzenden Krystalle kann es leicht geschehen, dass ein Stückchen des einen auf dem anderen befestigt bleibt. Diese Krystalle enthalten ferner auf ihrer Oberfläche, wenn sie nicht gut abgetrocknet wurden, so wie im Innern eine kleine Menge Mutterlauge und in dieser befinden sich beide Salze gelöst. Die Reinigung lässt sich aber leicht ausführen. Man braucht nur die durch ein vorhergehendes Aussuchen getrennten Salze der Dextron und der Laevoracemsäure umzukrystallisiren, so erhält man beide Salze vollkommen rein, und der hemiedrische Charakter eines jeden Salzes ist derselbe geblieben. Die Lösung des laevoracemsauren Salzes giebt beim Umkrystallisiren keinen Krystall, dessen hemiedrische Flächen auf der rechten Seite befindlich sind, umgekehrt verhält sich die Lösung des dextroracemsauren Salzes. Nur die Krystallisation der letzten Antheile Mutterlauge erzeugt rechte und linke Krystalle.

Will man sich durch eine chemische Reaktion überzeugen, dass die Krystalle, die sich bei dem Versuch traubensaures Natron-Ammoniak darzustellen, absetzen, zweierlei Art sind und dass kein Krystall Traubensäure enthält, so braucht man nur einen dieser Krystalle aufzulösen und die Lösung mit einem Kalksalz zu behandeln. Sind die Flüssigkeiten etwas verdünnt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, nach einiger Zeit aber setzen sich glänzende gerade Säulen mit rhombischer Basis ab, die an den Basiswinkeln in eine Pyramide übergehen. Kurz das Kalksalz schlägt sich mit allen Kennzeichen des weinsauren Kalkes zu Boden. Die Lösungen beider Arten von Krystallen verhalten sich dem Ansehen nach gleich. Wenn man aber, anstatt die Krystalle einzeln zu nehmen, beide Krystalle gemeinschaftlich auflöst und die Lösung durch ein Kalksalz fällt, so bildet sich selbst in sehr verdünnten Flüssigkeiten, sogleich oder nach einigen Augenblicken ein aus amorphem Pulver oder aus dünnen Schuppen bestehender Niederschlag, der alle Eigenschaften des traubensauren Kalkes zeigt.

Krystallform des dextroracemsauren und laevoracemsauren Natron-Ammoniaks.

Die Krystallform des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks wird durch die Fig. 1 und die des laevoracemsauren durch die Fig. 4, Tab. I ausgedrückt. Sie ist eine gerade Säule mit rechtwinkliger Basis *P, M, T,* die durch die Seitenflächen b^1 an den Seitenkanten abgestumpft ist. Die Durchschnittskante zwischen der Fläche b^1 und der Fläche *T* ist durch die Fläche *h* abgestumpft.

Wenn es keine Hemiedrie gäbe, d. h. wenn das Gesetz der Symmetrie von Haüy Geltung hätte, nach welchem die identischen Theile zu gleicher Zeit und auf dieselbe Weise verändert werden, so würden an jedem Ende vier Flächen *h* sein, die durch ihre Verlängerung eine Pyramide mit rhombischer Basis bildeten. Es sind aber hier nur zwei Flächen *h* an jedem Ende und zwar zwei zu zwei in Kreuzesform vorhanden, so dass durch ihre Verlängerung ein unregelmässiges Tetraëder entstehen müsste. Wenn man die Fläche *P* vor sich bringt und die Fläche *T* horizontal stellt, so liegt die Fläche *h* oben rechts. Der ganze Unterschied zwischen dem dextroracemsauren und dem laevoracemsauren Salze besteht darin, dass bei gleicher Stellung des Krystalles sich die Fläche *h* links vom Beobachter befindet. Die Winkel sind übrigens in beiden Salzen die nämlichen.

Die Krystallform dieser Salze ist aber in der That complicirter als sie die Figuren 1 und 4 zeigen. Ich habe durch Fig. 3 die Projection des Krystalls auf eine auf die Seitenflächen vertikale Ebene und durch Fig. 2 die Spitze des Krystalls des dextroracemsauren Salzes ausgedrückt. Die rechtwinklige Säule *P, M, T* ist seitlich durch die Flächen b^1 und $b^{\frac{1}{2}}$ und die Intersektionskanten ihrer Flächen mit *T* durch die Flächen *h* und h^1 abgestumpft. Die Intersektionskanten der Flächen *M, P* und *T* sind ebenfalls durch die Flächen *m*, s^1 und s^2 abgestumpft. Die doppelte Abstumpfung s^1 und s^2 auf der Intersektionskante zwischen *P* und *T* ist geeignet, die Richtung der Hemiedrie beim Aussuchen erkennen zu lassen. Ohne dieselbe würde man häufig, um die Fläche *P* zu erkennen, den Winkel von *P* mit der benachbarten Fläche messen müssen. Durch die doppelte tumpfung s^1 und s^2 kann man sogleich die Fläche *P* und

folglich auch die Richtung der Hemiedrie erkennen. Nur muss man die Flächen *m*, die auf der rechten wie auf der linken Seite vorkommen, nicht mit den hemiedrischen Flächen verwechseln. Die Flächen *m* lassen sich übrigens leicht an ihrer Perpendicularität zu den Flächen s^1 und s^2 erkennen.

Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung die Bemerkung gemacht und es lassen sich mehrere Beispiele dieses Faktums anführen — dass eine Substanz, welche in ihrer Constitution diese eigenthümliche Dissymmetrie zeigt, die sich durch den Charakter der krystallinischen Hemiedrie ausspricht, in hemoedrischen Krystallen vorkommen kann. So ist die wirkliche Form des Brechweinsteins ein irreguläres Tetraeder, oft aber findet man dieses Salz auch in vollständigen Pyramiden krystallisirt, in welchem alle acht Flächen vollständig ausgebildet sind. Kommt dieser Umstand bei den dextro- und laevoracemsauren Salzen vor, so ist es einleuchtend, dass man beide nicht mehr durch Prüfung ihrer Formen unterscheiden kann, da die Fläche *h* sich rechts und links befinden würde. Diese Homoedrie in der Krystallform dieser Salze ist ausserordentlich selten. Ich fand sie bisweilen in einer nicht zweifelhaften Weise, ich bemerkte aber, an den chemischen Eigenschaften, dass diese Krystalle immer das eine oder das andere der fraglichen Salze waren. Diese Homoedrie ist übrigens oft nur scheinbar. Ich habe oft an den Krystallen des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks die Flächen h^1 (Fig. 2) auf der linken wie auf der rechten Seite bemerkt, die Flächen *h* waren aber stets auf der rechten Seite. Ich werde auf diese Homoedrie bei Gelegenheit des traubensauren Natron-Kali's zurückkommen.

Es entstand nun natürlicherweise die Frage, ob nicht die Traubensäure selbst nur ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen beider Säuren sei, aus welchem die so eben erwähnten Salze, das dextro- und laevoracemsaure Salz entständen. Die oben angeführte chemische Reaktion vermittelst des Kalksalzes zeigt uns, dass dem nicht so ist. Die Auflösung eines noch so kleinen Krystalles von Traubensäure giebt mit einem löslichen Kalksalze traubensauren Kalk.

Wir werden ausserdem bald sehen, dass die Dextroracemsäure und die Laevoracemsäure nicht gemeinschaftlich in einer Flüssigkeit vorkommen *können, ohne* sogleich bei ihrer Verbin-

dung Traubensäure zu erzeugen, die an ihrer Form und an ihrer Löslichkeit erkannt werden kann.

Nur bei Bildung des Natron-Ammoniaksalzes findet durch irgend eine unbekannte Ursache bei der Krystallisation eine Spaltung der Traubensäure in die beiden erwähnten Säuren statt.

Es war von Wichtigkeit zu untersuchen, ob diese Spaltung jedesmal eintritt, wenn die Traubensäure in ein Salz übergeht, oder ob dieselbe nur in gewissen Fällen stattfindet. Durch die Existenz des traubensauren Kalkes und durch seine unmittelbare Bildung wissen wir schon, dass, wenn man das dextroracemsaure Salz mit dem laevoracemsauren Salze derselben Base mischt, die Traubensäure Salze bildet, in welchen die Säure ungespalten vorhanden ist. Ich kenne selbst nur zwei traubensaure Salze, welche anstatt als wirkliche traubensaure Salze zu krystallisiren, Gemenge von dextroracemsaurem Salz mit laevoracemsaurem sind. Es sind diess das traubensaure Natron-Ammoniak und das mit demselben isomorphe traubensaure Kali-Natron. Dieses letztere Salz ist, den Angaben verschiedener Chemiker zuwider, nach welchen ein Gemenge von neutralem traubensauren Kali und neutralem traubensauren Natron nur neutrales traubensaures Kali und kein Doppelsalz giebt, leicht zu erhalten. Die übrigen traubensauren Salze enthalten als Säure die Traubensäure. Solche Salze sind das neutrale Kalisalz, das neutrale Natronsalz, das neutrale Ammoniaksalz und das Kalksalz. Nimmt man einen Krystall dieser Salze und versucht seine Lösung durch die eines löslichen Kalksalzes niederzuschlagen, so entsteht stets traubensaurer Kalk. Eine sorgfältige Prüfung der Krystallform dieser Salze und besonders der des Kali- und des Natronsalzes, deren Krystalle vorzüglich regelmässig sind, zeigten, dass diese Krystalle keineswegs hemiedrisch sind.

Darstellung der Dextroracemsäure und der Laevoracemsäure.

Um diese beiden Säuren darzustellen, muss man sich vor Allem eine grosse Menge jener Krystalle zu verschaffen suchen, die sich bei der Bereitung des traubensauren Natron-Ammoniaks absetzen. Man nimmt gleiche Gewichtsmengen Traubensäure, sättigt die eine Hälfte mit reinem kohlensaurem Natron, die andere mit Ammoniak, und mischt die beiden Flüssigkeiten. Darauf dampft man ab und lässt die Lösung unter Beobachtung

der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln krystallisiren. Eine bei 11° gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes zeigt 23° nach Baumé's Aracometer. Sie zeigt aber 28°, wenn sie bei 21° gesättigt worden ist.

Wie schon angegeben, entstehen zwei Arten von Krystallen die eine Art ist nach rechts, die andere nach links hemiedrisch. Beide Arten werden sorgfältig getrennt, dann jede Art für sich aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Dextroracemsäure. Das reine dextroracemsaure Natron-Ammoniak wird in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd oder mit einem Barytsalz behandelt. Das Bleisalz ist passender, weil weniger Verlust stattfindet. Das dextroracemsaure Bleioxyd ist in Wasser fast ganz unlöslich. Der anfänglich gallertartige Niederschlag wird, besonders in der Wärme, sehr bald krystallinisch. Er lässt sich durch Decantiren oder auf einem Filter leicht auswaschen. Ich habe jedoch Ursache zu glauben, dass der Niederschlag eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd enthält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Die Krystalle von dextroracemsauren Bleioxyd zeigen unter der Loupe oder dem Mikroskop die Form gerader Prismen mit rhombischer Base mit denjenigen Modificationen der Ecken, die zu einer Pyramide führen. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit dem weinsauren Kalk. Dieses Salz ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung

$$C_4H_2O_5, PbO.$$

1,603 Grm. dieses Salzes hinterliessen nach dem Glühen in einem Porcellanschälchen 0,972 Grm. Rückstand. Das Gewicht des metallischen Bleies das durch Behandeln des Rückstandes mit Essigsäure erhalten wurde, betrug 0,479. Daraus folgt, dass das dextroracemsaure Bleioxyd 62,9 p. C. Bleioxyd enthält. Genau dieselbe Quantität erfordert die vorstehende Formel.

Folgender Versuch zeigt, dass das dextroracemsaure Bleioxyd fast ganz unlöslich ist. 100 Grm. dextroracemsaures Natron-Ammoniak wurden mit 130 Grm. salpetersaurem Bleioxyd behandelt. Das gefällte dextroracemsaure Bleioxyd wog nach dem Trocknen 135 Grm. Dieses Gewicht des dextroracemsauren Bleioxyds entspricht 50 Grm. wasserfreier Säure; 100

Grm. des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks enthalten 50,5 Grm. wasserfreie Säure.

Das dextroracemsaure Bleioxyd wird darauf bei gelinder Temperatur mit Schwefelsäure behandelt. Will man die Säure krystallisirt haben, so ist es anzurathen, einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure anzuwenden. Im entgegengesetzten Falle wendet man nur die zur Zersetzung des Bleisalzes nothwendige Menge Schwefelsäure an.

Ich stellte ferner die Dextroracemsäure und Laevoracemsäure durch Behandeln des in Wasser zertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas dar. Diese Methode ist aber langwieriger und bietet keinen besonderen Vortheil dar.

Die Dextroracemsäure scheidet sich aus den concentrirten Lösungen, besonders bei Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelsäure, krystallinisch ab. Durch langsames Verdunsten erhält man durchsichtige, voluminöse sehr schöne Krystalle. Die Dextroracemsäure ist mit der Weinsäure hinsichtlich aller physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch. Um an ihren Ursprung zu erinnern, behalte ich für diese Säure den Namen Dextroracemsäure, denn es bleibt nicht der geringste Zweifel über die vollkommne Identität dieser Säure mit der Weinsäure aus dem *Cremor tartari* übrig. Ich will diess übrigens noch auf schlagendere Weise darthun.

Identität der Dextroracemsäure mit der Weinsäure.

Die Krystallform der Dextroracemsäure ist durch die Fig. 5 ausgedrückt. Sie ist dieselbe wie die der Weinsäure, sie ist ein schiefes Prisma mit rechtwinkliger Basis *P, M, T*.

Es ist eine sehr leichte Spaltbarkeit der Fläche *M* parallel zu bemerken:

$$P:b = 145^\circ\ 32'$$
$$P:M = 100^\circ\ 32'$$
$$M:b = 135^\circ\ 00'$$
$$M:k = 122^\circ\ 30'$$
$$P:c = 134^\circ\ 30'$$
$$M:d = 128^\circ\ 32'$$
$$d:d = 102^\circ\ 54'$$

Diese Winkel stimmen sehr gut mit den von Herrn de la Provostaye für die Weinsäure gegebenen überein.

Die Gestalt des Krystalles ist hemiedrisch. Die Flächen c

sollten, dem Gesetz der Symmetrie zufolge auf den linken wie auf den rechten Seiten an den Kanten *C* vorkommen.

Die Figur zeigt aber eine gänzliche Abwesenheit der Flächen *c* auf der linken Seite des Krystalles. Zuweilen verschwinden sie in der That vollständig, häufiger aber noch kommen sie auf der linken und rechten Seite vor, auf der linken Seite sind sie aber wenig entwickelt. In einzelnen, obgleich sehr seltenen Fällen ist der Krystall anscheinend homoëdrisch, und die Flächen *c* haben auf der linken und rechten Seite gleiche Dimensionen. Es ist diess ein neuer Beweis dafür, dass die Ursache, welche die Hemiedrie erzeugt, sich nicht immer äusserlich durch eine Dissymmetrie der Form verräth.

Pyroelektricität der Weinsäure und Dextroracemsäure.

Die Weinsäure und die Dextroracemsäure sind stark pyroelektrisch. Die einfachsten Mittel die Gegenwart einer jeden Art von Elektricität nachzuweisen, sind hinreichend, um zu zeigen, dass beim Erhitzen oder beim Erkalten der Weinsäure oder Dextroracemsäure ein jeder Krystall sich mit beiden Elektricitäten ladet. Bei einem sehr empfindlichen Elektroscop lässt sich schon erkennen, dass die Wärme der Hand die Pole anzeigt. Beim Erkalten ist es die rechte Seite des Krystalls Fig. 5, die sich mit positiver Elektricität ladet, während die linke negative aufnimmt. Beim Erhitzen findet das Umgekehrte statt.

Specifische Gewichte. Die Dextroracemsäure ist in reinem Terpentinöl vollkommen unlöslich. Ich bestimmte das specifische Gewicht der Säure in diesem Oele, und bezog dasselbe dann auf das specifische Gewicht des Wassers. Ich fand auf diese Weise die Zahl 1,75 als den Ausdruck für das specifische Gewicht der Dextroracemsäure. Die Lehrbücher der Chemie geben 1,75 für das specifische Gewicht der Weinsäure an.

Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirte Dextroracemsäure geben 0,583 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	31,9
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,1
	100,0.

Die Formel der Weinsäure:

$$C_4H_2O_5, HO$$

erfordert:

Kohlenstoff	32,0
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,0
	100,0.

Drehungsvermögen der beiden Säuren.

Eine der merkwürdigsten Thatsachen in der Geschichte der Weinsäure ist unstreitig das besondere Zerstreuungsvermögen, das diese Säure auf die Polarisationsebene äussert. Das Studium derselben ist von Biot vollständig ausgeführt worden*). Die folgenden Versuche sollen zeigen, dass die auf die Polarisationsebene durch die Dextroracemsäure geäusserte Drehung dieselbe, wie die durch die Weinsäure hervorgebrachte, ist.

Es wurden 31,428 Grm. Dextroracemsäure in 68,571 Grm. Wasser gelöst. Die Dichte der Lösung war gleich 1,1500. Die Temperatur war 21° und die Länge des Beobachtungsrohres gleich 500 Millimeter. Die Bestimmung dieser Lösung wurde also auf dieselbe Weise wie die von Biot ausgeführte vorgenommen. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die Temperatur 25,5° und die Länge des Rohres 519,5 Millimeter betrug. Die Färbung des gewöhnlichen (*O*) und des ausserordentlichen Bildes (*E*) für verschiedene Azimute *A* sind für Biots Versuch in folgender Tabelle aufgezeichnet.

A.	*O.*	*E.*
00,00	Ziemlich weiss	Bläulich grün oder blass grünlich blau
20,00	do	Deutlich blau
21 00	do	Verschwimmendes Blau
23,00	do	Violetroth
27,00	Milchweiss	Orangeroth
40,33	Ziemlich weiss	Gelbroth
48,50	Blass grünblau	Weissroth
90,00	Grünblau	Ziemlich weiss

Ich habe sorgfältig bei denselben Azimuten die Färbungen des gewöhnlichen und des ausserordentlichen Bildes bei der Lösung der Dextroracemsäure beobachtet und genau dieselben Färbungen wie in obiger Tabelle erhalten. Nur fand ich das Azimut der Uebergangsfarbe genau bei 20° anstatt bei 21°. In

*) *Memoires de l'institut.* 1836 u. 1837.

Bezug auf die Abweichung durch das rothe Glas fand ich 17,5°; Biot fand 18,8°.

Bei meinem Versuche musste ich aus zwei Gründen eine Abweichung schwächer als 21° bemerken, denn erstens wahr das Rohr in dem Verhältniss von 50—52° kürzer und zweitens die Temperatur 21° anstatt 25,5° und es ist bekannt, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure mit der Temperatur zunimmt.

Biot stellte eine aus zahlreichen Versuchen hervorgegangene Formel auf, vermittelst welcher man das Drehungsvermögen einer Lösung von Weinsäure bestimmen kann, wenn man das Verhältniss der darin enthaltenen Weinsäure kennt.

Diese Formel ist

$$(\alpha)_r = A + Be$$

(α) ist das Molekulardrehungsvermögen für den rothen Strahl; A eine für alle Lösungen constante Menge, die nur mit der Temperatur variirt; B ist eine constante Quantität $= 14{,}31$; e ist das wägbare Verhältniss des Wassers in dem gemischten System.

Für die Temperatur von 21° ist $A = -0{,}17132$.

Für die Lösung der Dextroracemsäure hat man demnach:

$$(\alpha)_r = -0{,}17132 + 14{,}31^\circ.\ 0{,}68571 = 9{,}64^\circ.$$

Berechnen wir andrerseits das Drehungsvermögen vermittelst der Formel:

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta},\ \alpha = 17{,}5^\circ,\ l = 500,\ \varepsilon = 0{,}31428,\ \delta = 1{,}153,$$

so findet man

$$(\alpha)_r = 9{,}681^\circ.$$

Die Uebereinstimmung ist für solche Versuche vollkommen.

Vergleicht man die Färbungen des gewöhnlichen und ausserordentlichen Bildes bei einer Substanz, die die Polarisationsebene zerstreut, wie der Zucker, der Quarz u. s. w., mit denen der vorstehenden Tabelle, so bemerkt man deutlich einen Unterschied für dieselbe Ablenkung. Bei allen Substanzen übrigens, die dem allgemeinen Drehungsgesetze der einfachen Strahlen folgen, ist das Verhältniss des mittleren Azimuts des rothen Glases zu dem Uebergangsazimut bei gleicher Stärke constant wie $\frac{23}{30}$. Um von der oben bei der Uebergangsfärbung beobachteten Ablenkung 20, zur Ablenkung 17,5° des rothen Strahles überzugehen, muss man mit $\frac{26/25}{39}$ multipliciren. Diess be-

weisst, dass die Lösungen der Dextroracemsäure die Polarisationsebene der einfachen Strahlen nicht wie der Quarz zerstreuen. Bei dem so eben angeführten Versuche, aus Biots Abhandlung entlehnt, ist das Verhältniss $\frac{26,89}{30}$.

Das Vorstehende beweisst die Identität der Weinsäure und der Dextroracemsäure zur Genüge. Die Untersuchung der verschiedenen weinsauren und dextroracemsauren Salze wird die Wahrheit dieses Factums unumstösslich darthun.

Laevoracemsäure.

Die Darstellung der Laevoracemsäure geht genau auf dieselbe Weise wie die der Dextroracemsäure vor sich. Das laevoracemsaure Natron-Ammoniak wird mit salpetersaurem Bleioxyd behandelt und das Bleioxyd darauf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Diese Säure krystallisirt leicht bei freiwilligem Verdunsten besonders, wenn die Lösung mit etwas Schwefelsäure gemischt ist, in hellen, grossen, sehr deutlichen Krystallen. Zwischen der Weinsäure und der Laevoracemsäure, die man auch Laevoweinsäure (*acide laevotartrique*) nennen könnte, lässt sich kein anderer Unterschied, als der der Hemiedrie und die Richtung der Ablenkung der Polarisationsebene auffinden. Kantenwinkel, Aussehn, Löslichkeit, specifisches Gewicht, chemische Eigenschaften, Zusammensetzung, alles ist bei beiden Säuren gleich; die Krystallform der einen aber ist die symmetrische Form der anderen. Bringt man einen Krystall von Weinsäure vor einen Spiegel, so erhält man ein Bild, das genau die Form der Laevoracemsäure zeigt. Andererseits lenkt die Laevoracemsäure die Polarisationsebene nach links ab, während die Weinsäure nach rechts, aber genau die gleiche Quantität ablenkt.

Krystallform der Laevoracemsäure. Die Krystallform der Laevoracemsäure wird durch Fig. 6 ausgedrückt. Mit der der Dextroracemsäure, Fig. 5, verglichen, findet man, dass diese beiden Formen Polyeder und in allen ihren Theilen identisch sind, sich aber nicht decken. Ein Aufeinanderlegen ist nicht möglich, da *P* von *M* um 90° differirt, und weil die Fläche *b* nicht identisch mit der Fläche *k*, oder mit anderen Worten, weil das Prisma ein schiefes ist. Die Winkel sind dieselben wie bei der Dextroracemsäure.

Was ich bei der Beschreibung der Krystallform der Dextro-

cemsäure von den Flächen *c* gesagt habe, gilt auch hier, sie rschwinden bisweilen vollständig auf der rechten Seite, wie bei der Figur zu bemerken ist. Am häufigsten kommen e auf der rechten und auf der linken Seite vor; einige sehr ltene Fälle abgerechnet sind sie aber auf der linken Seite ehr ausgebildet als auf der rechten.

Leichte Spaltbarkeit parallel mit der Fläche *M*.

Pyroelektricität der Laevoracemsäure.

Die Laevoracemsäure ist sehr pyroelektrisch und eben so ark als die Dextroracemsäure. Nur, wenn der Krystall erkalt, ladet sich die linke Seite (Fig. 6) mit positiver Elektricität id die rechte mit negativer, während bei der Weinsäure oder extroracemsäure das Umgekehrte statt findet.

Specifisches Gewicht. Diese Säure ist in reinem Terpenöl vollkommen unlöslich. Ich fand die Zahl 1,7496 für is specifische Gewicht dieser Säure, diess stimmt mit dem für ie Weinsäure überein.

Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirte Laevoracemsäure gaben 0,583 Grm. ohlensäure und 0,182 Wasser.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	31,9
Wasserstoff	4,02
Sauerstoff	64,08
	100,00.

Die Formel der Weinsäure

$$C_4H_2O_5, HO$$

rfordert

Kohlenstoff	32,0
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,0
	100,0.

Löslichkeitsverhältnisse der Laevoracemsäure und der Weinsäure. Es wurden zwei Gläser mit Krystallen der Laevoracemsäure und der Weinsäure angefüllt, so viel Wasser gesetzt, dass die Krystalle bedeckt waren, und die Gläser eine acht hindurch sich selbst überlassen. Den folgenden Morgen urden 1,226 *Grm. der Lösung* der Weinsäure und 0,996 *rm. der Lösung* der Laevoracemsäure abgewogen und darauf

im Wasserbade abgedampft bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand. Die Lösung der Weinsäure hatte 0,699 und die Lösung der Levoracemsäure 0,567 Grm. verloren. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass erstere Lösung 57,01 p. C. Säure und die letztere 56,92 p. C. derselben enthält. Es war verabsäumt worden, die Temperatur der gesättigten Lösungen im Augenblicke des Wägens aufzuzeichnen. Diese Temperatur betrug 19—20°. Aus diesem Versuche geht hervor, dass die Löslichkeit beider Säuren dieselbe ist.

Drehungsvermögen der Laevoracemsäure. Die durch die Laevoracemsäure bewirkte Drehung der Polarisationsebene beträgt genau dieselbe, wie die durch die Dextroracemsäure oder Weinsäure in absolutem Werth verursachte. Diese der Weinsäure eigenthümliche Zerstreuung der Polarisationsebene, welche von Biot entdeckt und bisher in keiner anderen Substanz aufgefunden worden ist, findet sich unverändert in der Laevoracemsäure wieder. Die Einflüsse der Temperatur und des Verhältnisses des Wassers sind genau dieselben. Kurz, unabhängig von den Bedingungen der Temperatur und der Concentration einer Lösung von Weinsäure, giebt eine ähnliche Lösung von Laevoracemsäure genau dieselbe Ablenkung, wie die Weinsäure. Diese Ablenkung ist aber rechts bei der Weinsäure, links bei der Laevoracemsäure. Die folgenden Versuche beweisen diess zur Genüge. Noch deutlicher folgt diese Eigenschaft aber aus dem neutralen Verhalten der Traubensäure. Nichtsdestoweniger hielt ich es für passend, diese Gleichheit der Einwirkung durch direkte Versuche nachzuweisen.

Eine nicht gewogene Lösung von Laevoracemsäure wurde in einer 50 Centimeter langen Röhre bei 20° Temperatur beobachtet. Ihr scheinbares specifisches Gewicht war 1,21699; ihr wirkliches 1,2147.

Die Ablenkung für den rothen Strahl, als Mittel vieler Versuche, war 18,9° nach links. Die entsprechende Ablenkung der Uebergangsfärbung war 21,28° nach links. Wenn man nach der von Biot berechneten Tabelle für die Weinsäurelösungen das Verhältniss der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure, aus dem scheinbaren specifischen Gewicht berechnet, so findet man 0,42 p. C. Säure.

Die Formel

$$(\alpha)_r = A + Bc$$

giebt dann:

$$(\alpha)_r = -0{,}27840 + 14{,}31 . 0{,}58 = 8{,}02^\circ.$$

Berechnet man andererseits $(\alpha)_r$ nach der allgemeinen Formel

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$$

so hat man

$$(\alpha)_r = 7{,}41^\circ.$$

Wie schon angegeben ist bei allen Substanzen, welche die Polarisationsebene wie der Quarz zerstreuen, das Verhältniss der Ablenkung für den rothen Strahl zu dem der Ablenkung der Uebergangsfärbung $\frac{23}{30}$. Dieses Verhältniss nähert sich weit mehr der Einheit, wenn man Weinsäure anwendet. Es variirt übrigens bei jeder Lösung dieser Säure. Will man wissen, mit welcher Zahl in $\frac{1}{30}$ ausgedrückt die Zahl 21,28 ausgedrückt werden muss, um 18,90 zu erhalten, so findet man $\frac{26{,}6}{30}$.

Der folgende Versuch ist noch überzeugender, weil er mit einem von Biot unter ähnlichen Umständen ausgeführten verglichen werden kann.

35,7 Grm. Laevoracemsäure wurden in 64,3 Grm. Wasser gelöst und die Lösung in einer Röhre von 50 Centimeter Höhe bei 17° Temperatur beobachtet. Das scheinbare specifische Gewicht der Lösung war 1,1806, das wirkliche 1,182.

Diese Lösung schliesst sich in der Zusammensetzung der von Biot angewendeten Lösung No. I an. Die Lösung Biots war folgendermassen zusammengesetzt:

Säure	34,27
Wasser	65,73
Scheinbares spec Gewicht	1,1725
Wirkliches spec. Gewicht	1,16919

Die Länge der Beobachtungsröhre betrug 518 Millimeter, die Temperatur 26°.

Biot fand für die Färbungen der Bilder die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate.

A.	O.	E.
00,00	Ziemlich weiss	Blassblaugrün
19,00	do	Grünlichblau
21,16	do	Sichtbares Grünlichblau, sehr wenig intensiv
22,50	do	Null oder fast Null
23,00	do	Violett-Purpurroth
28,00	do	Orangeroth
32,50	do	Gelbroth
59,00	Weiss mit einem Stich ins Grüne	Weiss, mit einem Stich ins Röthliche
90,00	Grünlichweiss	Ziemlich weiss

Die Lösungen der Laevoracemsäure gaben mir Färbungen, die ich von denjenigen vorstehender Tabelle bei gleichen Azimuten nicht unterscheiden konnte. Die Ablenkung der Uebergangsfärbung war aber 20,5° nach links, anstatt 22,5° nach rechts, die Ablenkung des rothen Strahles 17,8° nach links, anstatt 20,1° nach rechts.

Berechnet man den Werth von (α) aus der Formel der Lösungen der Weinsäure.

$$(\alpha)_r = A + Be$$

bei 17° Temperatur, so findet man

$$(\alpha)_r = -0,62116 + 14,31.\ 0,64 = 8,53^o$$

für das Drehungsvermögen der Lösung der Laevoracemsäure.

Berechnet man andererseits das Rotationsvermögen vermittelst der allgemeinen Formel:

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$$

und der Grössen unsers Versuchs:

$\alpha = 17,8^o$; $l = 50$ Centimeter; $\varepsilon = 35,7$; $\delta = 1,182$,

so findet man:

$$(\alpha)_r = 8,43^o.$$

Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann nicht wohl grösser sein.

Das Rotationsvermögen der Lösung Biots ist gleich 9,55° bei 26° Temperatur.

Berechnet man nach der Formel:

$$(\alpha)_r = A + Be$$

das Drehungsvermögen der Lösung der Laevoracemsäure bei 26°, so findet man:

$$(\alpha)_r = 9,47^o.$$

Nimmt man endlich das in $\frac{1}{30}$ ausgedrückte Verhältniss der

rothen Ablenkung zu der Ablenkung der Uebergangsfärbung, so findet man für die Lösung der Laevoracemsäure $\frac{26,5}{30}$. Biot fand für die Lösung der Weinsäure $\frac{26,6}{30}$.

Alle diese Vergleichungen stimmen damit überein, dass zwischen dem Drehungsvermögen der Weinsäure und dem der Laevoracemsäure kein anderer Unterschied, als der der Richtung der Drehung stattfindet, eben so wie zwischen der Krystallform beider Säuren nur in der Lage der hemiedrischen Flächen ein Unterschied besteht. Sehen wir aber von diesen physikalischen Unterschieden der Krystallform und der Richtung der Drehung des polarisirten Lichtes ab, so sehen wir eine vollkommene Uebereinstimmung dieser beiden Säuren in allen ihren Eigenschaften.

Um die so bemerkenswerthe Gleichheit der Eigenschaften der Weinsäure und der Laevoracemsäure besser hervorzuheben, will ich eines interessanten Versuches erwähnen, den ich mit einer Lösung von weinsaurem oder dextroracemsaurem Kalk in Salzsäure, verglichen mit einer Lösung von laevoracemsauren Kalk in derselben Säure anstellte. Ich habe mehrmals gesehen, dass in Salzsäure gelöster laevoracemsaurer Kalk eine Flüssigkeit giebt, die merklich nach rechts ablenkt, andrerseits habe ich gefunden, dass eine Lösung von dextroracemsaurem oder weinsaurem Kalk in derselben Säure nach links ablenkt. Dieser merkwürdige Versuch zeigt die Hartnäckigkeit des umgekehrten Verhaltens des Drehungsvermögens beider Säuren, welche der Verschiedenheit des hemiedrischen Charakters der Krystallformen entspricht. Ich führe das Detail eines mit laevoracemsaurem Kalk angestellten Versuches an.

20 Grm. dieses Salzes wurden in 63 Kubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. 100 Kubikcentimeter dieser Säure enthielten bei 21° 11,25 Grm. Chlorwasserstoffsäure. Das specifische Gewicht der Säure war bei 21,5° 1,08157. Für die Ablenkung der Uebergangfärbung wurde gefunden 6,7° nach rechts. Die Länge des Rohrs war gleich 39,8 Centim. Das specifische Gewicht der Lösung war gleich 1,18595.

Ich überzeugte mich sorgfältig, dass die Lösung der Laevoracemsäure in Chlorwasserstoffsäure keine Spur von Weinsäure oder Traubensäure enthielt. Es ist also eine eigenthümliche Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den laevoracemsauren

[illegible] der beiden

[illegible] übergeht, ohne dass [illegible]

[illegible]

[illegible] resultirt, dass [illegible] Säuren spal- [illegible] welche den [illegible] zeigen. [illegible] aus diesen beiden [illegible] wenn wir zeigen, dass [illegible] können. Dieser [illegible] nur concen- [illegible] Weinsäure und [illegible] unter merklicher [illegible] Traubensäure in reich- [illegible] Krystalle auf und [illegible] man schöne Kry- [illegible] Krystallform so [illegible] der Traubensäure von [illegible]

[illegible] Kohlensäure und [illegible]

[illegible]

[illegible] verlangt:

[illegible]

[illegible] Zusammensetzung der Trauben- [illegible] hatte, lenkte derselbe [illegible] Substanzen von gleicher [illegible] Eigenschaften. Um diese [illegible] für dieselbe den Na- [illegible] Ausdruck von allen Chemikern [illegible]

[illegible] die Isomerie der Traubensäure mit der Weinsäure durch den Unterschied der Sättigungscapacität beider Säuren zu erklären versucht. Sie ist aber in der That dieselbe.

Jetzt erklärt sich die Isomerie beider Säuren leicht durch die Entdeckung der Laevoracemsäure und der Dextroracemsäure.

Im Eingange dieser Abhandlung erwähnte ich, dass laut der Versicherung des Herrn Kestner, seit der Entdeckung der Traubensäure, diese Substanz niemals wieder erhalten worden ist. Anderentheils sehen wir, dass diese Säure eine Verbindung der Weinsäure und einer mit derselben identischen Säure ist. Wir sehen ferner, dass die Weinsäure und die Laevoracem- oder Laevoweinsäure sich mit einander zur Traubensäure verbinden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass diese Traubensäure sich durch eine Veränderung der Weinsäure erzeugte, welche die Richtung der molekularen Dissymmetrie verändert hat. Es ist daher möglich, dass man ein Agens ausfindig macht, welches in der Weinsäure diese Molekularveränderung hervorruft, ungefähr auf dieselbe Weise, wie verdünnte Säuren den nach rechts ablenkenden Rohrzucker in nach links ablenkenden Zucker umwandeln können. Diese Umwandelung hatte ohne Zweifel, als diese Säure entdeckt wurde, entweder in der Fabrik des Herrn Kestner, oder, was jedoch minder wahrscheinlich ist, durch irgend eine Krankheit in den Trauben jener Zeit stattgefunden.

Es ist durch genaue Versuche Biots bekannt, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure mit der Temperatur abnimmt. Ausserdem ist zwischen der aufgelösten Weinsäure und der Laevoracemsäure nur der Unterschied, dass erstere nach rechts, die andere aber nach links ablenkt. Ich glaubte deshalb, dass wenn man eine Lösung von Weinsäure einer starken Kälte aussetzte, Laevoracemsäure erhalten werden müsse, die bei ihrer Vereinigung mit nicht veränderter Weinsäure Traubensäure bilde. Bei starker Kälte gefrieren aber die wässrigen Lösungen von Weinsäure und es versteht sich von selbst, dass dann eine Molekularbewegung nicht mehr möglich ist. Die weingeistigen Lösungen bleiben flüssig; es ist aber bekannt, dass die Weinsäure auf den Alkohol reagirt und man hat es dann in der Wirklichkeit nicht mehr mit Weinsäure zu thun. Diejenige Lösung, die sich am besten zu eignen scheint, ist die von Weinsäure in Schwefelsäure und Wasser. Einerseits bleibt dieselbe selbst bei sehr niederer Temperatur flüssig, andrerseits vermindert die Säure durch ihre Gegenwart allein beträchtlich das Drehungs-

vermögen der Weinsäure. Auf diese Weise nähert man sich den Bedingungen, unter denen in der Fabrik zu Thann, die Traubensäure entstanden sein musste.

In seinem *Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de Mécanique chimique, p. 301* führt Biot eine Lösung von Weinsäure in Schwefelsäure an, die folgendergestalt zusammengesetzt war:

Weinsäure	22,6856	Grm.	
Schwefelsäure	65,0225	„	(wasserfreie Säure)
Wasser	95,8971	„	

Die Ablenkung durch das rothe Glas betrug in einer Röhre von 501,5 Millimeter 2,2° nach rechts, und durch das violette Glas 4,95 nach links, bei einer Temperatur von 14°.

Ich mischte eine ähnliche Lösung zusammen und setzte dieselbe einer Temperatur von 19° aus. Die Flüssigkeit blieb klar; es hatte sich aber keine Traubensäure gebildet.

Ich muss bemerken, dass das Räsonnement, welches mich veranlasste, diese Versuche anzustellen, vielleicht nur ein scheinbares war, denn, wenn die Kälte das Drehungsvermögen einer Lösung von Weinsäure zu vermindern strebt und diese Säure in Lavoracemsäure umwandelt, so muss auch umgekehrt das Drehungsvermögen einer Lösung von Laevoracemsäure vermindert und dieselbe in Weinsäure umgewandelt worden.

Wie dem auch sei, so bedaure ich von Herzen, dass ich der Akademie diese Abhandlung übergebe, ohne die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure erreicht zu haben.

Laevoracem- und dextroracemsaure Salze.

Die Beziehungen der Form, Drehungsvermögen und der chemischen Eigenschaften zwischen der Dextroracemsäure und der Laevoracemsäure gehen auch in alle Salze dieser beiden Säuren über. Alle chemischen Eigenschaften der weinsauren oder dextroracemsauren Salze finden sich bis in die kleinsten Details in den entsprechenden laevoracemsauren Salzen wieder. Einem jeden weinsauren Salz entspricht ein laevoracemsaures, das sich nur durch die Lage der hemiedrischen Flächen und die umgekehrte Richtung des Drehungsvermögens unterscheidet. Ausserdem *findet vollkommene* Identität der Winkel, des absoluten Werthes, des

Drehungsvermögens, des specifischen Gewichtes, der chemischen Zusammensetzung, der Löslichkeit, der optischen Eigenschaften u. s. w. statt.

Laevoracemsaures Ammoniak.

Ich erhielt dieses Salz durch Sättigen der Laevoracemsäure mit Ammoniak und gebrauchte dabei die Massregel, zu der Flüssigkeit, als sie zu krystallisiren anfing, einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak zu setzen, weil die warme Lösung Ammoniak verliert und beim Erkalten ein Gemenge von neutralem und saurem Salze giebt. Durch freiwilliges Verdampfen einer concentrirten Lösung erhält man sehr schöne durchsichtige wenig efflorescirende Krystalle, deren Form durch Fig. 8 ausgedrückt wird. Die Form des dextroracem- oder weinsauren Ammoniaks ist Fig. 9 abgebildet. Die Formen sind dieselben, nur sind bei dem laevoracemsauren Salze die dissymmetrischen Flächen *h* auf der linken, bei dem dextroracemsauren Salze aber auf der rechten Seite, wenn man den Krystall so stellt, wie er in der Figur abgebildet ist, die Fläche *P* horizontal, die Fläche *M* vertical. Die Flächenwinkel sind dieselben. Bei dem laevoracemsauren Salze fand ich:

$P : M = 88^\circ\ 2'$
$P : b = 127^\circ\ 25'$
$P : d = 124^\circ\ 47'$
$h : M = 125^\circ$
$d : d = 110^\circ\ 55'$
$h : M = 126^\circ\ 20'$

De la Provostaye fand bei dem weinsauren Ammoniak:

$P : M = 88^\circ\ 9'$
$P : b = 127^\circ\ 40'$
$P : d = 124^\circ\ 55'$
$h : M = 125^\circ$
$d : d = 110^\circ$
$h : M = 126^\circ\ 20'$

Ich überzeugte mich, dass die Winkel des dextroracemsauren Salzes und die des weinsauren genau dieselben waren.

Das laevoracemsaure, das dextroracemsaure und das weinsaure Salz haben sämmtlich deutliche Spaltbarkeit und zwar dieselbe parallel *P*.

Diese Krystallformen beziehen sich auf ein schiefes Prisma mit rechtwinkliger Basis (Fig. 10) *P, M, T,* dessen Kanten *B, D, S* durch die Flächen *b, d, s* modificirt sind. Die dissymmetrischen Flächen *h* sind auf den Intersektionskanten der Flächen *d* und *M* aufgesetzt.

Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirtes laevoracemsaures Ammoniak gaben 0,482 Grm. Kohlensäure und 0,297 Grm. Wasser.

Daraus folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,3
Wasserstoff	6,6.

Die Formel des weinsauren Ammoniaks

$$C_4H_2O_5, NH_4O$$

verlangt:

Kohlenstoff	26,0
Wasserstoff	6,5.

Drehungsvermögen.

Es wurden 8,9585 Grm. laevoracemsaures Ammoniak in 64,728 Grm. Wasser aufgelöst. Das specifische Gewicht der Lösung war gleich 1,057 bei 18,2° Temperatur. Die Lösung wurde bei 17° in einem Rohr von 50 Centimetern Länge beobachtet. Es wurde 24,5° für die Ablenkung der Uebergangsfärbung nach links gefunden.

Dieselbe Lösung vermittelst Soleils Compensationsapparat beobachtet, gab 10,2 Theilstriche nach links, was 24,48° entspricht.

Wenn man nach diesen gegebenen Grössen das Drehungsvermögen vermittelst der allgemeinen Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$$

berechnet, so findet man $(\alpha) = 38,^{\circ}195$ für das der Uebergangsfärbung entsprechende Molecular-Drehungsvermögen. Multipliciren wir mit $\frac{23}{30}$, um das dem rothen Strahl entsprechende Drehungsvermögen zu erhalten, so finden wir

$$(\alpha)_r = 29,29^{\circ} \text{ nach links.}$$

Biot fand das Drehungsvermögen des neutralen weinsauren Ammoniaks

$$(\alpha)_r = 29,004^{\circ}.$$

Ausserdem stellte ich einen ähnlichen Versuch genau unter denselben Bedingungen mit dem weinsauren Ammoniak an, und gelangte genau zu demselben Resultat.

Schliesslich bemerke ich noch, dass bei einer Darstellung dieses Salzes, sich aus der Lösung zuerst durchsichtige, irreguläre Tetraëder absetzten, die aber, aus der Lösung entfernt, sogleich undurchsichtig wurden. Diese Krystalle hatten aber keineswegs die gewöhnliche Form des laevoracemsauren Salzes. Wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle konnte ich die Winkel nicht messen. Diese Krystalle erzeugten sich nur ein einziges Mal; die Flüssigkeit enthielt überschüssiges Ammoniak. Vielleicht rührte ihre Bildung von einem dimorphischen Zustande des laevoracemsauren Ammoniaks her. Ich bin veranlasst zu glauben, dass das weinsaure Ammoniak Krystalle von derselben Krystallform geben wird. Direkte Versuche habe ich noch nicht angestellt.

Laevoracemsaures Antimonoxyd-Kali (*Emétique lévoracemique*).

Nachdem ich saures laevoracemsaures Kali dargestellt hatte, behandelte ich dasselbe mit Antimonoxyd und liess krystallisiren. Es setzten sich sehr schöne glänzende Krystalle ab, die dem Ansehn nach die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Brechweinstein hatten. Der Unterschied ist aber folgender: Die Krystallform des gewöhnlichen Brechweinsteins ist durch die Fig. 11, die des analogen Salzes der Laevoracemsäure durch die Fig. 12 ausgedrückt. Sie ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis *P, M, T,* Fig. 13, die durch die Abstumpfungen an den Kanten *B* der Basis in die Pyramide übergeht. Im Allgemeinen aber sind vier der Flächen *b,* s. d. Fig., mehr ausgebildet, als die anderen, so dass sie, wenn man sie verlängerte, ein Tetraëder bilden würden.

Stellt der Beobachter einen Krystall von gewöhnlichem Brechweinstein so, dass die Fläche *g* parallel zu ihm, *P* horizontal steht, so hat man eine breite Tetraëderfläche *b* zu der rechten oben am Krystall. Umgekehrt wird dieselbe links sein, wenn man einen Krystall der analogen Verbindung der Laevoracemsäure vor sich hat.

Zuweilen *kommt es vor, dass* der Krystall homoëdrisch ist

d. h. alle acht Oktaëderflächen gleichmässig ausgebildet enthält. Alsdann lassen sich die Krystalle nur durch das Drehungsvermögen ihrer Lösung unterscheiden. Indess ist dieser Fall vorgeschriebener Homoëdrie ausserordentlich selten.

Die Flächenwinkel sind bei beiden Salzen dieselben.

Ich stellte ferner den Brechweinstein der Dextroracemsäure dar, und fand ihn mit dem gewöhnlichen Brechweinstein identisch. Die hemiedrischen Flächen befinden sich auf derselben Seite, und die Flächenwinkel sind dieselben.

Specifisches Gewicht. Ich fand das specifische Gewicht des gewöhnlichen Brechweinsteins gleich 2,5569; das des Brechweinsteins der Levoracemsäure gleich 2,4768. Beide Salze sind in Terpentinöl vollkommen unlöslich.

Chemische Zusammensetzung. Dumas und Piria haben mehrere Analysen des gewöhnlichen Brechweinsteins ausgeführt. Sie geben dieser Verbindung die Formel:

$$C_4H_2O_6, SbO_3 + C_4H_2O_5, KO + HO.$$

Diese Chemiker fanden in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,3	14,0	14,44	14,42
Wasserstoff	1,5	1,5	1,49	1,52

2 Grm. des Brechweinsteins der Laevoracemsäure gaben 0,265 Grm. Wasser und 1,060 Kohlensäure.

Diess entspricht

Kohlenstoff	14,45
Wasserstoff	1,47

Drehungsvermögen. Eine bei 17,5° gesättigte Lösung von laevoracemsaurem Antimonoxyd-Kali gab in einer 50 Centimeter langen Röhre in der Uebergangsfärbung eine Ablenkung von 61° nach links.

Eine bei 17,2° gesättigte Lösung von gewöhnlichem Weinstein gab in derselben Röhre eine Ablenkung von 60° nach rechts. Diese Lösungen waren die Mutterlaugen von zwei Krystallisationen dieses Salzes.

Es wurden 5 Grm. laevoracemsaures Antimonoxyd-Kali in 68,509 Grm. Wasser gelöst. Die Lösung wurde bei 19° in einer Röhre von 50 Centimetern Höhe beobachtet. Sie gab in der Uebergangsfärbung 55° 30′ Ablenkung nach links.

Gewöhnlicher Brechweinstein, unter denselben Bedingungen

gelöst und bei derselben Temperatur in dem nämlichen Rohre beobachtet, gab 55° 30′ Ablenkung nach rechts.

Das specifische Gewicht der laevoracemsauren Lösung war 1,0417; das der weinsauren Lösung ebenso.

Die allgemeine Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$$

giebt für das Drehungsvermögen dieser Brechweinsteinarten:

$(\alpha)_j$ = 156,2° nach links Brechweinstein der Laevoracemsäure

$(\alpha)_j$ = 156,2° nach rechts gewöhnlicher Brechweinstein.

Laevoracemsaures Antimonoxyd-Ammoniak.

Wenn man saures laevoracemsaures Ammoniak in Wasser löst und die Lösung mit Antimonoxyd erhitzt, so erhält man laevoracemsaures Antimonoxyd-Ammoniak, das mit der analogen tetraëdrischen Kaliverbindung vollkommen isomorph ist.

Sobald sich die tetraëdrische Verbindung ausgeschieden und man diese Krystalle aus der Flüssigkeit entfernt hat, giebt die Mutterlauge Krystalle von anderer Form und chemischer Zusammensetzung. Es findet also dasselbe statt wie bei der Lösung des weinsauren Antimonoxyd-Ammoniaks, wenn man daraus die anfangs in derselben entstandenen tetraëdrischen Krystalle entfernt.

1 Grm. dieses neuen, krystallisirten Salzes gab 0,314 Grm. Wasser und 0,515 Grm. Kohlensäure.

Diess giebt:

Kohlenstoff	14,05 p. C.
Wasserstoff	3,49 p. C.

Die Formel

$$C_4H_2O_5, SbO_3 + C_4H_2O_5, NH_4O + 4HO$$

erfordert

Kohlenstoff	13,82
Wasserstoff	3,45

Diese Verbindung afflorescirt ausserordentlich leicht. Seine Krystallform ist Fig. 14 abgebildet. Dieselbe Verbindung, aber mittelst einer Lösung von Weinsäure dargestellt, wird durch Fig. 15 dargestellt.

Die Krystallform ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis *P, M, M* mit Abstumpfungen auf den Kanten der Basis. Es sind nur vier derselben vorhanden, die verlängert ein irre

gulärcs Tetraëder bilden würden. Das Tetraëder (Fig. 15), ist dem Tetraëder (Fig. 14) symmetrisch. In meiner früheren Arbeit habe ich die Flächenwinkel angegeben. Sie sind bei beiden Salzen dieselben.

Laevoracemsaurer Kalk.

Wenn man die Lösung eines laevoracemsauren Salzes mit einem löslichen Kalksalze behandelt, so setzen sich nach einiger Zeit, wenn die Lösungen sehr verdünnt waren, kleine glänzende, sehr harte Krystalle ab, welche die Gestalt gerader Säulen mit rhombischer Base mit abgestumpften Winkeln haben, ab. Zuweilen ist die Pyraimde vollständig ausgebildet. Es lässt sich nicht der geringste Unterschied zwischen der Krystallform, der Löslichkeit, den Eigenthümlichkeiten der Bildung dieses Salzes und den entsprechenden Eigenschaften des dextroracem- oder weinsauren Kalkes auffinden. Es ist keine Hemiedrie zu bemerken. Man kann mit leichter Mühe Krystalle von hinlänglicher Grösse erhalten, um dieselben gründlich zu untersuchen. Die Krystalle sind stets homoedrisch. Nichtsdestoweniger steht es aber fest, dass der laevoracemsaure Kalk von dem dextroracemsauren verschieden ist. Mit dextroracemsaurem gemischt, entsteht sogleich traubensaurer Kalk, der sich leicht von dem weinsauren und laevoracemsauren unterscheidet.

Ich erwähnte früher die merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, wenn man dasselbe vorher in Chlorwasserstoffsäure löste, während das weinsaure Salz in derselben Säure gelöst nach links ablenkt.

Es kommt sehr häufig vor, wenn man laevoracemsauren, dextroracemsauren oder weinsauren Kalk fällt, dass sich zuerst eine grosse Menge kleiner, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehender, seidenartiger Krystallnadeln bilden. Den Tag darauf sind aber diese Nadeln verschwunden und man findet an ihrer Stelle das prismatische Kalksalz in isolirten Krystallen. Ich analysirte das seidenartige Kalksalz und fand, dass dasselbe wie der weinsaure Kalk

$$C_4H_2O_5, CaO + 4HO$$

zusammengesetzt sei. Der weinsaure und der laevoracemsaure Kalk zeigen also Beispiele von Dimorphismus. Ich habe selbst

unter dem Mikroskop die Krystallform dieser Nadeln nicht erkennen können.

Zusammensetzung des laevoracemsauren Kalkes.

1,00 Grm. gab 0,4215 Grm. Wasser und 0,544 Grm. Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,8
Wasserstoff	4,69

Dumas fand bei der Analyse des weinsauren Kalkes:

Kohlensäure	14,6
Wasserstoff	4,7

Die Formel

$$C_4H_2O_5,\ CaO + 4HO$$

erfordert unter der Voraussetzung, dass der Kalk als kohlensaurer zurückbleibt:

Kohlenstoff	13,8
Wasserstoff	4,6

Das nadelförmige Kalksalz gab:

Kohlenstoff	15,7
Wasserstoff	4,7

Laevoracemsaures Natron - Ammoniak.

Schon im Eingang dieser Abhandlung wurde die Krystallform dieses Salzes, vergleichungsweise mit der des dextroracemsauren angeführt. Wenn dieses Salz durch ein bis zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt worden ist, so hat es genau dasselbe absolute Drehungsvermögen wie das weinsaure Salz.

Die Beobachtung wurde in einer Röhre von 50 Centimetern Länge bei 16,5° Temperatur mit einer aus

30,135 Grm. Salz
60,270 Grm. Wasser

bestehenden Lösung angestellt. Die Ablenkung der Uebergangsfärbung war 49,8° nach links. Das specifische Gewicht der Lösung war bei 15,5° 1,1499. Berechnet man das Drehungsvermögen nach der Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$$

in welcher α die Ablenkung 49,8°, l die Länge des Rohres,

ε die Procente des Salzes und δ das wirkliche specifische Gewicht der Lösung bedeutet, so hat man

$$(\alpha)_j = 26{,}0 \text{ nach links (Uebergangsfärbung).}$$

Specifisches Gewicht. Für das specifische Gewicht des laevoracemsauren, weinsauren und dextroracemsauren Natron-Ammoniak fand ich so ziemlich dieselbe Zahl. Das Mittel war 1,576.

Auflöslichkeit des laevoracemsauren und dextroracemsauren Natron-Ammoniak.

Zwei mit grossen Krystallen angefüllte Gläser wurden in Eis gestellt, mit kaltem Wasser übergossen, und nach 1½ bis 2 Stunden die Lösungen schnell in zwei vorher tarirte Schalen gegossen. Das Gewicht der Lösung des dextroracemsauren Salzes war gleich 15,444, das der Lösung des laevoracemsauren 15,189. Die Lösungen wurden sodann im Luftbade bei 100° abgedampft, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand. Um diesen Zeitpunkt zu erreichen, bedurfte es 24 Stunden Zeit. Während des Trocknens verloren die Lösungen beträchtliche Mengen von Ammoniak. Auf diese Weise wurde ausgemittelt, dass die bei 0° gesättigte Lösung des dextroracemsauren Salzes 15,17 p. C. des bei 100° getrockneten Salzes, und die Lösung des laevoracemsauren 15,13 p. C. desselben enthielt.

Um die diesen Zahlen entsprechenden Quantitäten des krystallisirten Salzes zu erhalten, wurde der Gewichtsverlust ausgemittelt, welchen diese Salze beim Trocknen bei 100° verloren.

4,093 Grm. dextroracemsaures Salz verloren 1,070 Grm. und 4,032 Grm. laevoracemsaures verloren 1,138, was 28,61 und 28,22 p. C. entspricht. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass 21,25 und 21,09 die Gewichtsmenge der krystallisirten Salze ausdrücken, welche 15,17 und 15,13 der bei 100° getrockneten Salze entsprechen. 100 Grm. einer bei 0° gesättigten Lösung von Laevoracemsäure enthalten 21,09 Grm. krystallisirtes laevoracemsaures Natron-Ammoniak; 100 Grm. einer Lösung von Dextroracemsäure enthalten 21,25 Grm. des analogen dextroracemsauren Salzes.

Die vorstehenden Resultate zeigen abermals, dass alle Eigenschaften des laevoracemsauren und dextroracemsauren oder

weinsauren Salzes identisch sind, sobald es sich nicht um das Drehungsvermögen, die Krystallform und die Pyroelektricität handelt.

Laevoracemsaures Kali-Natron.

Wenn man von zwei gleichen Gewichtstheilen von Traubensäure den einen mit Kali, den andern mit Natron sättigt, und die zusammengegossene Flüssigkeit krystallisiren lässt, so setzen sich zwei verschiedene Salze, das dextro- und das laevoracemsaure Salz, der beiden Basen in gleichen Gewichtsmengen ab. Um das eben Angeführte zu beweisen, braucht man nur einen einzelnen Krystall aufzulösen und die Lösung mittelst Weinsäure zu fällen. Es entsteht kein traubensaurer Kalk, wohl aber laevoracem- oder dextroracemsaurer.

Diese Krystalle sind mit den Fig. 1 und 4 abgebildeten Doppelsalzen isomorph.

Ich stellte das laevoracemsaure Kali mit isolirter Laevoracemsäure dar und erhielt ein Salz mit Krystallen, deren Hemiederflächen links waren. Dieses Salz hat durchaus die Gestalt, die Eigenschaften und das Drehungsvermögen des Seignettesalzes; nur sind die Hemiederflächen auf der linken Seite, während sie bei dem Seignettesalz auf der rechten Seite befindlich sind.

Die Krystalle des laevoracem- und dextroracemsauren Kali-Natrons durch Behandeln von Traubensäure mit den beiden Basen dargestellt, unterscheiden sich von dem direkt mittelst der isolirten Laevoracemsäure und Traubensäure erhaltenen Salz dadurch, dass bei dem ersten die hemiedrischen Flächen stets zu bemerken sind, während bei dem zweiten, dem gewöhnlichen Seignettesalz dieselben oft gänzlich fehlen.

Noch ist in Bezug auf die beiden fraglichen Salze, die man erhält, wenn man Traubensäure mit Kali oder Natron sättigt, zu bemerken, dass diese Krystalle oft scheinbare Homoëder sind, weil die hemiedrischen Flächen sich auf der linken Seite eben so wie auf der rechten entwickeln. Die Homoëdrie ist selbst bisweilen eine wirkliche. Denn ich erhielt isolirte homoëdrische Krystalle, die mit einem Kalksalz vermischt, traubensaures Salz gaben; es beweisst diess, dass das laevoracemsaure Salz mit dem dextroracemsaurem zusammenkrystallisirt war. Im Allgemeinen ist aber die Homoëdrie nur scheinbar, was man durch

sorgfältige Prüfung der Krystallform des Kalksalzes erkennen kann. So stellt Fig. 16 die Spitze eines Krystalles von dextroracemsaurem Kali-Natron dar. Die gerade Säule mit rechtwinkliger Basis als ursprüngliche Krystallform, von welcher *A B C D* den Durchschnitt darstellt, ist an den vier vertikalen Kanten durch drei Flächen rechts und nur zwei links abgestumpft, wenn man vor sich die Seite hinstellt, von der *D C* die Projection ist. Alle Kanten zwischen diesen Abstumpfungsflächen und der Basis *T*, deren Zahl zehn beträgt, sind abgestumpft mit Ausnahme der Kanten zwischen der Fläche *T* und den beiden Flächen *K*.

Auch hier ist offenbar die Hemiedrie angedeutet, nur hat sie in diesem Falle einen anderen Charakter angenommen. Da die Flächen *K* mit den anderen verglichen sehr wenig breit sind, so erscheint der Krystall vollkommen symmetrisch und regelmässig. Ich habe deutlich bemerkt, dass, wenn man etwas von dem Krystall abschlägt, man ein krümliges, prismatisches Kalksalz erhalten kann, aus welchem sich beim Mischen mit dextroracemsaurem Kalk kein traubensaurer Kalk bildet; während das letztere Salz sogleich entsteht, wenn man eine Lösung dieses Theils des Krystalles unter Zusatz eines Kalksalzes mit laevoracemsaurem Kalke mengt.

Ich will mich nicht länger bei der vergleichenden Prüfung der laevoracemsauren und dextroracem- oder weinsauren Salze aufhalten. Ich führe nur noch an, dass ich mehrere andere laevoracemsaure Salze und zwar stets mit denselben Resultaten untersucht habe. Ich führe hauptsächlich an das neutrale und das saure laevoracemsaure Kali, das saure laevoracemsaure Ammoniak und den neutralen und sauren laevoracemsauren Baryt.

Traubensaure Salze.

Nach den angeführten Resultaten deutete Alles darauf hin, anzunehmen, dass die traubensauren Salze, die man als eine Verbindung der laevoracemsauren mit den dextroracemsauren betrachten kann, niemals hemiedrisch vorkommen und die Polarisationsebene nicht ablenken. Ich unterwarf die Krystallform des Kali-, Natron- und Kali-Antimonoxydsalzes einer genauen Untersuchung. Diese Krystalle sind vollkommen homoëdrisch. *Ich erhielt bei* allen drei Substanzen vollständige Krystalle, bei

velchen alle Flächen ausgebildet waren, und niemals konnte ich
ie geringste Dissymmetrie in der Form bemerken. Man könnte
elleicht den Einwurf machen, dass die Hemiedrie, oder besser
e Ursache, welche dieselbe erzeugt, existirt, selbst wenn geo-
etrische Homoëdrie vorhanden ist. Nimmt man aber den
einsten isolirten Krystall eines dieser Salze und fällt seine
sung mittelst eines Kalksalzes, so entsteht traubensaurer Kalk;
ess beweist ohne Zweifel, dass die letzten Moleküle des Salzes
aubensäure enthalten. Die Figuren 17, 18 und 19 zeigen
s diese drei Salze. Fig. 18 zeigt nur die Hälfte des Krystalls
n traubensaurem Natron. Es sind diess genaue Zeichnungen
n vielen Krystallen, bei welchen alle in der Zeichnung ange-
benen Flächen regelmässig ausgebildet sind.

eber die Beziehung des Phänomens der Polarisation zu der Hemiedrie.

Bei dem Studium der gegenseitigen Beziehung der Hemiedrie
it der Polarisation muss man nothwendigerweise zwei Arten
n Hemiedrie unterscheiden. Es giebt eine Hemiedrie, die man
ckbare Hemiedrie (*Hémiédrie superposable*) nennen könnte,
n der uns der Boracit, der isländische Doppelspath, das sal-
tersaure Natron u. s. w. Beispiele zeigen. Der Boracit kry-
allisirt in Würfeln mit vier abgestumpften Flächen auf den Ecken,
e zu dem regulären Tetraëder führen. Der Doppelspath und das
lpetersaure Natron krystallisiren in Rhomboëdern, deren Grund-
rm die hexagonale Säule ist. Es sind diess hemiedrische
ibstanzen. Man muss aber wohl bemerken, dass alle regel-
ässigen Tetraëder sich decken können, eben so wie es bei Rhom-
ëdern mit gleichen Winkeln der Fall ist. Es lässt sich in
r Idee kein Rhomboëder, das mit dem des Doppelspathes
entisch ist, construiren, vermittelst welchem das letztere nicht
deckt werden könnte. Es lässt sich kein Würfel denken, der,
rsehen mit den Flächen eines regulären Tetraëders, den
eichen Boracitkrystall nicht deckte.

Es giebt aber eine zweite Art von Hemiedrie, wovon die
einsäure und die weinsauren Salze Beispiele darbieten. Alle
ese Substanzen sind hemiedrisch, aber einer jeden ihren Kry-
allformen entspricht eine andere, die in allen ihren Theilen
it jener identisch ist, dieselbe aber nicht deckt. Und diese

Formen, die der ersten gleichen, eben so wie die rechte Hand der linken gleicht, sind nicht nur möglich, sie existiren in der That. Die Krystallformen der Laevoracemsäure und ihrer Salze bieten uns diess Beispiel dar. Als ein anderes Beispiel dieser zweiten Art von Hemiedrie, die man *nicht deckbare Hemiedrie* (*Hémiédrie non superposable*) nennen könnte, führe ich die zwei plagiedrischen Gestalten des Bergkrystalles an. Sie bilden symmetrische Polyeder, die sich nicht decken, und zwischen ihnen findet dieselbe Beziehung statt, wie zwischen der Krystallform eines weinsauren Salzes und der eines entsprechenden laevoracemsauren.

Ich bemerke noch, dass, wo deckbare Hemiedrie vorkommt, ein Drehungsvermögen nicht wahrzunehmen ist, dass dasselbe aber im Gegentheile bei nicht deckbarer Hemiedrie vorkommt. Ob diess stets der Fall ist, ist eine Frage, die nur die Erfahrung beantworten kann.

Die Ursache, welche die Hemiedrie erzeugt, kann zweierlei Ursprunges sein. Sie kann in dem chemischen Moleküle selbst liegen und auf alle Verbindungen dieses Moleküls übergetragen werden, wie es bei der Weinsäure und der Laevoracemsäure der Fall ist.

Die Dissymmetrie der Formen kann aber auch andrerseits nur eine Folge der Gruppirung der Moleküle in dem Krystalle sein, wie es wahrscheinlich bei dem Quarz der Fall ist. Ist in diesem letzteren Falle die krystallinische Struktur einmal zerstört, so ist weder Dissymmetrie noch eine Erscheinung der circuleren Polarisation möglich, und die Substanz kann in Lösung die Polarisationsebene nicht mehr ablenken, obgleich diess im krystallisirten Zustande der Fall war.

In dem Falle, in welchen die Dissymmetrie in Folge einer eigenthümlichen Gruppirung der Atome in diesem Molekül existirt, so kann es sein, dass die Substanz in Lösung die Polarisationsebene nicht ablenkt. Stellt man sich vor, man habe es mit einem wasserhaltigen Salze zu thun, in welchem die Dissymmetrie von der Lagerung der Wasseratome in dem Moleküle herrühre, so können im Augenblick der Auflösung des Salzes in Wasser, die Wasseratome aus dem Moleküle austreten; eine Dissymmetrie des Moleküls kann daher dann nicht mehr stattfinden. Diess ist wahrscheinlich der Fall bei der schwefelsauren Talkerde und der ameisen-

sauren Strontianerde, auf welche ich in einer besonderen Abhandlung zurückkommen werde. Die schwefelsaure Talkerde krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, mit Abstumpfungen auf den Kanten der Basis. Anstatt vier Flächen finden sich nur zwei auf jeder Seite, die bei ihrer Verlängerung ein irreguläres Tetraëder bilden würden.

Wir haben hier ein Beispiel von Dissymmetrie, welche eine Ablenkung der Polarisationsebene zur Folge hat. Ich habe aber nachgewiesen, dass das aufgelöste Salz nicht merklich ablenkt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

40,605 Grm. schwefelsaure Talkerde $MgO, SO_3 + 7HO$ wurden in 129,040 Grm. Wasser gelöst. Das specifische Gewicht der Lösung war 1,1239.

Als diese Lösung in einer Röhre von 50 Centimetern Höhe beobachtet wurde, zeigte sich keine merkliche Ablenkung. Berechnet man nach dem Drehungsvermögen des weinsauren Natron die Ablenkung, die dieses Salz unter denselben Bedingungen gegeben haben würde, so findet man:

$$\alpha_r = 27{,}6^0$$
$$\alpha_j = 36{,}1^0 \text{ (Uebergangsfärbung).}$$

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist mit der schwefelsauren Talkerde isomorph. Ich habe nicht gefunden, dass seine Lösung die Polarisationsebene ablenkte. Es wurden 138,341 Grm. dieses Salzes in 105,807 Grm. Wasser gelöst. Das weinsaure Natron würde unter denselben Umständen nach dem von Biot für dieses Salz angegebenen Rotationsvermögen 108^0 Ablenkung gegeben haben.

Ich bemerke schliesslich, dass bei diesen beiden schwefelsauren Salzen eine eigenthümliche Beobachtung zu machen ist. Die Form dieser beiden Salze ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis; diese Säule unterscheidet sich aber ausserordentlich wenig von einer graden Säule mit quadratischer Basis, denn der Winkel der rhombischen Säule ist gleich 91^0. Daraus folgt, dass das Tetraëder, zu welchem die hemiedrischen Flächen führen, sich dem Tetraëder, welches zu einem Prisma mit quadratischer Basis gehört, ausserordentlich nähert; und die Dissymmetrie, welche auf ein solches Tetraëder führt, kann nach dem Vorhergehenden eine Ablenkung der Polarisationsebene nicht bewirken.

ittern bestehend, welche bisweilen gefleckt oder gesprengelt chienen, während andere so vollkommen klar waren, dass sie auf die Umrisse unsichtbar erschienen. Zuweilen waren sie iter, als die gewöhnlichen Fasern, und zeigten vielfache Län- - und Querfalten; niemals waren sie aber korkzieherähnlich räuselt, wie die gewöhnliche Baumwolle.

Es lag mir nun daran, Baumwolle nach dieser Beschreibung r der importirten Wolle zu entdecken, und bald gelang es Antheile ausfindig zu machen, die sich von dem Rest durch Ansehen unterschieden. Ich sammelte und prüfte dieselben; r dem Mikroskop verhielten sie sich genau wie die in den tern Koechlins. Sie erschienen in Gestalt von zusammen- allten Büscheln von seidenartigem Glanze, die in der Mitte öhnlich das Fragment eines Samenkornes enthielten. Die chel bestanden aus kurzen Fasern von geringer Festigkeit.

Kleine Mengen dieser Faser finden sich in reichlicher Menge den harten Stellen, welche von der Flackmaschine ausge- ieden werden. Kleine Büschel derselben entziehen sich jedoch n Schlagen, und da die Fasern zu kurz sind, um von den mpeln gefasst zu werden, so bleiben sie in den Fasern der sern Baumwolle zurück und verursachen die bekannten oten.

Das Aussehen der fraglichen Faser unter dem Mikroskop das eines einzelnen Blattes aber der Zellencharakter des Ge- bes lässt kaum eine solche Bildung zu. Vielmehr muss man nehmen, dass eben so wie bei der gesunden unreifen Baum- llenfaser, die ursprüngliche Längenzelle oder Röhre mit einer üssigkeit angefüllt war, dass der Saame, an welchem sie sassen, starb und die rings herum liegenden Saamen, indem sie wuch- n, die Missbildung jener Fäden veranlassten.

Um das eigenthümliche Verhalten der in Frage stehenden olle gegen Farbstoffe zu erklären, muss ich mich auf eine ühere, vor sechs Jahren veröffentlichte Abhandlung beziehen. h sagte darin:

„In vielen Fällen der Färberei und Kattundruckerei wird ie mineralische Basis der Farbe auf die Baumwolle in einer üchtigen Säure gelöst angewendet. Diese Lösung trocknet auf lem Zeug ein und *in kurzer Zeit* ist das Salz zersetzt, eben so

wie es der Fall ohne Dazwischenkunft der Baumwolle gewesen sein würde. Während der Zersetzung entwickelt sich Säure und das Metalloxyd haftet an der Faser so fest, dass es der Einwirkung von Wasser widersteht. Auf diese Weise wirkt essigsäure Thonerde, und ziemlich eben so das essigsaure Eisenoxyd. Diese Einwirkung kann von Seiten der Baumwolle eine rein mechanische sein, da die im Innern der Baumwolle befindlichen Röhren das Anhaften begünstigen. Das Metalloxyd durchdringt diese Röhren im aufgelösten Zustande. Wenn ein Salz auf diese Weise zersetzt, und das Oxyd gefällt und in ein unlösliches Pulver verwandelt wird, so wird es natürlicherweise, da es sich so zu sagen in feinen Filtern eingeschlossen befindet, vor dem Wegschlämmen beschützt.

„Wenn dieses Stück Zeug, das nach unserer Ansicht aus leinenen, mit Metalloxyd innen überzogenen Beuteln besteht, darauf mit Krapp oder Gelbholz gefärbt wird, so nimmt es eine rothe oder schwarze Farbe an. Es findet hierbei eine chemische Anziehung zwischen den mineralischen Bestandtheilen des Zeuges und den organischen Substanzen der Farbenbrühe statt, wodurch die rothen oder schwarzen Verbindungen entstehen."

Um Purpurroth nach Koechlins Mustern zu erzeugen, wird das Zeug zuerst mit Eisen getränkt. Zu diesem Zwecke befeuchtet man es mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Eisenoxydul und lässt dieselbe eintrocknen. Nach einigen Tagen ist das Salz an der Luft zersetzt. Die Essigsäure ist verdunstet und das Oxydul, das in Oxyd übergegangen ist, befindet sich auf der Faser. Das Zeug wird darauf mehreremale in heissem und kaltem Wasser gewaschen, wodurch aber kein Eisen entfernt wird. Es entsteht daher nun die Frage, auf welche Weise das Eisen mit der Faser verbunden ist. Ich nehme an, dass diess auf mechanische Weise geschehe, indem die Lösung in die hohle Faser eindrang und dort das Metalloxyd absetzte. Andere sind der Meinung, dass die Verbindung chemischer Natur sei und diese Ansicht ist so vollständig in Runge's Farbenchemie (Berlin, 1832 und 1845) durchgeführt, dass dort die gefärbte Baumwolle als eine chemische Verbindung der sogenannten Baumwollensäure (*cottonic acid*) mit den verschiedenen Basen, *in bestimmten* oder multiplen Verhältnissen betrachtet wird.

So heisst z. B. die durch Eisenoxyd hellgelb gefärbte Wolle *überbaumwollensaures Eisenoxyd*, eine andere heisst *zweifach-baumwollensaures Eisenoxyd* und die dunkler gefärbte Wolle *baumwollensaures* und *basisch-baumwollensaures Eisenoxyd*.

Die neue Baumwollenfaser ist bei derselben Behandlung nicht fähig, das Eisenoxyd als Beizmittel zurückzuhalten, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung wie die andere hat. Der einzige Unterschied zwischen beiden Fasern besteht darin, dass in der einen Röhren befindlich sind, welche die in Wasser unlöslichen Substanzen zurückhalten, während die andere keine derartigen Röhren enthält.

Ich nehme die Gelegenheit wahr, mit Bezug auf eine Stelle in Persoz's *Traité de l'Impression des Tissus* zu erklären dass ich das Färben der reinen Baumwolle einer Flächenanziehung zuschreibe, wodurch die Baumwolle im Stande ist, gelöste feste Körper zu zersetzen und dieselben aus den Lösungen aufzunehmen. So geschieht es mit einer Lösung von reducirtem Indig in Kalk, mit Blei-Kalk, mit den verschiedenen Zinnsalzen und vielen anderen Lösungen. Die Baumwolle verhält sich in diesem Falle, wie ich nachgewiesen habe, gleich der Kohle und ähnlichen porösen Substanzen und ich sehe keinen Grund dafür, der inneren Fläche der Baumwollenfaser eine besondere Anziehung zuzuschreiben. —

Ich habe aber die Thonerdebeizen nicht unter diese Klasse gestellt, weil Baumwolle mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde befeuchtet, nicht die Kraft hat, die Base der Lösung zu entziehen. Die Lösung muss auf der Baumwolle eintrocknen, ehe die Thonerde auf derselben haftet; ich sehe also hier keine chemische Einwirkung, da dasselbe Salz durch Abdampfen in einem Glasgefäss fast auf gleiche Weise zersetzt wird.

Poröse Substanzen zersetzen bekanntlich viele chemische Verbindungen, ohne dass sie eine Verbindung mit den ausgeschiedenen Körpern eingehen. Die Oxyde verwandeln bekanntlich ihre Farbe nicht, wenn sie sich mit Baumwolle verbinden. Die auf Zeug niedergeschlagenen Oxyde, das Kupferoxydhydrat z. B., gehen in kohlensaures und arsenigsaures über, wenn man das Zeug mit diesen Säuren behandelt.

XIX.
Ueber das eisen- und manganhaltige Mineralwasser zu Cransac (Aveyron).

Von

O. Henry.

(Journ. de pharm. et de chim. XVII, 161.)

Es ist schon aus früheren Untersuchungen bekannt, dass das Mangan als schwefelsaures Oxydul unter den mineralischen Bestandtheilen dieses Wassers eine wichtige Rolle spielt. Allerdings ist das Mangan auch in vielen anderen Mineralwässern, namentlich in eisenhaltigen angetroffen worden; es findet sich darin aber nur in sehr kleinen Mengen und so zu sagen als unwesentlicher Bestandtheil. In den Quellen von Cransac ist der Fall ein anderer.

Die qualitative Analyse zeigt in diesem Wasser: schwefelsaure Talkerde, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Natron (?), Eisenoxydul und Manganoxydul, dann ausser überschüssiger Schwefelsäure unbedeutende Mengen von kieselsauren Salzen und Chlormetallen und eine Spur von arseniksaurem Eisenoxyd. Alle diese Substanzen sind, das schwefelsaure Manganoxydul und Eisenoxydul ausgenommen, nicht in solcher Quantität vorhanden, als dass denselben irgend ein Antheil an den medicinischen Wirkungen dieser Wässer zugeschrieben werden könnte. Das Eisen und Mangan scheinen demnach die allein wirksamen Stoffe zu sein.

Die obere Richardsquelle.

Diese Quelle liegt auf der rechten Seite von dem Gipfel eines in Verwitterung begriffenen Schiefergebirges. Das Wasser derselben ist hell, schmeckt und reagirt sauer und setzt in den Leitungsröhren eine ocherähnliche, dicke Kruste ab. In Flaschen aufbewahrt, scheidet sich aus dem Wasser, besonders wenn das Gefäss der Sonne ausgesetzt ist, ein rothes Pulver ab. Nach sechs Monaten selbst konnte ich keine Entwickelung von Conferven bemerken. In einer Schale abgedampft hinter-

essen 1000 Grm. dieses Wassers 4,10 Grm. Rückstand von schmutzig grünlich-gelber Farbe und zusammenziehendem Geschmack. Das Verhältniss des Eisens zum Mangan war in diesem Wasser wie 10:6,9.

In 1000 Grm. dieses Wassers fand ich:

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd	0,75	
Wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul	0,507	(0,903 Grm. krystall. 0,215 Grm. MnO entsprechend)
Schwefelsaure Thonerde, Schwefelsaurer Kalk, Schwefelsaure Talkerde, Schwefelsaures Natron, Ammoniakalaun, Chlor und Kieselerde, Freie Schwefelsäure, Arseniksaures Eisenoxyd	2,843	
	4,100.	

Die untere Richardsquelle.

Diese Quelle ist die bei weitem besuchtere; das Wasser derselben ist vollkommen hell und lässt sich lange Zeit ohne Absatz aufbewahren. Es röthet das Lackmuspapier ein wenig. Setzt man dasselbe in Flaschen dem Sonnenlicht aus, so behält es seine Durchsichtigkeit, nach einiger Zeit aber sind darin einige Conferven von grünlicher Farbe entstanden.

1000 Grm. dieses Wassers hinterliessen nach dem Abdampfen 6,48 Grm. eines weissen, seidenartigglänzenden, bitterlich, leicht zusammenziehend schmeckenden Rückstandes. Das Verhältniss des Eisens zum Mangan ist wie 10 : 56.

In 1000 Theilen dieses Wassers fand ich:

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd	0,05	
Wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul	0,28	(krystallis. 0,54, 0,118 Grm. MnO entsprechend)
Schwefelsaure Thonerde, Ammoniakalaun, Schwefelsaure Talkerde, Schwefelsaurer Kalk, Schwefelsaures Natron, Salzsäure und Kieselerde, Freie Schwefelsäure, Organische Substanz, Arsenik etc.	6,15	
	6,48.	

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Mineralquellen von Cransac durch den Gehalt an Mangan in Form von schwefelsaurem Oxydul bezonders ausgezeichnet sind. Da einige der

eigenthümlichen Wirkungen der Wässer von Cransac nicht
ständig durch die schwefelsauren Salze der Talkerde, des
kes, des Ammoniaks, der Thonerde und des Eisenoxydes e
werden können, so kann man annehmen, dass das Manga
wirksame Bestandtheil darin sei. In Betracht des grossen
gangehaltes stehen die Mineralquellen von Cransac einzig in
Art da.

XX.
Analyse des Francolit.

Der *Francolit* (Phil. Mag. XXXVI, 134) ist ein Mineral
bei Wheal Franco, in der Nähe von Tavistock, Devon, gef
worden ist. Es ist nach Henry's Untersuchung zu betra
als ein Fluorapatit von der Formel CaFl + 3(3CaO,
worin der Kalk theilweise durch Eisenoxydul und Talkerde
treten ist. Dieses Mineral bildet kleine unregelmässige Ma
die anscheinend aus sechsseitigen, stark glänzenden Krys
bestehen, die das Muttergestein in warzenförmigen Anhäuf
bedecken. Die Analyse gab:

	I.	II.
Kalk	53,38	52,81
Eisenoxyd und Talkerde	2,96	3,22
Phosphorsäure	41,34	41,80
Fluor und Verlust	2,32	2,17
	100,00	100,00.

Taf. I.

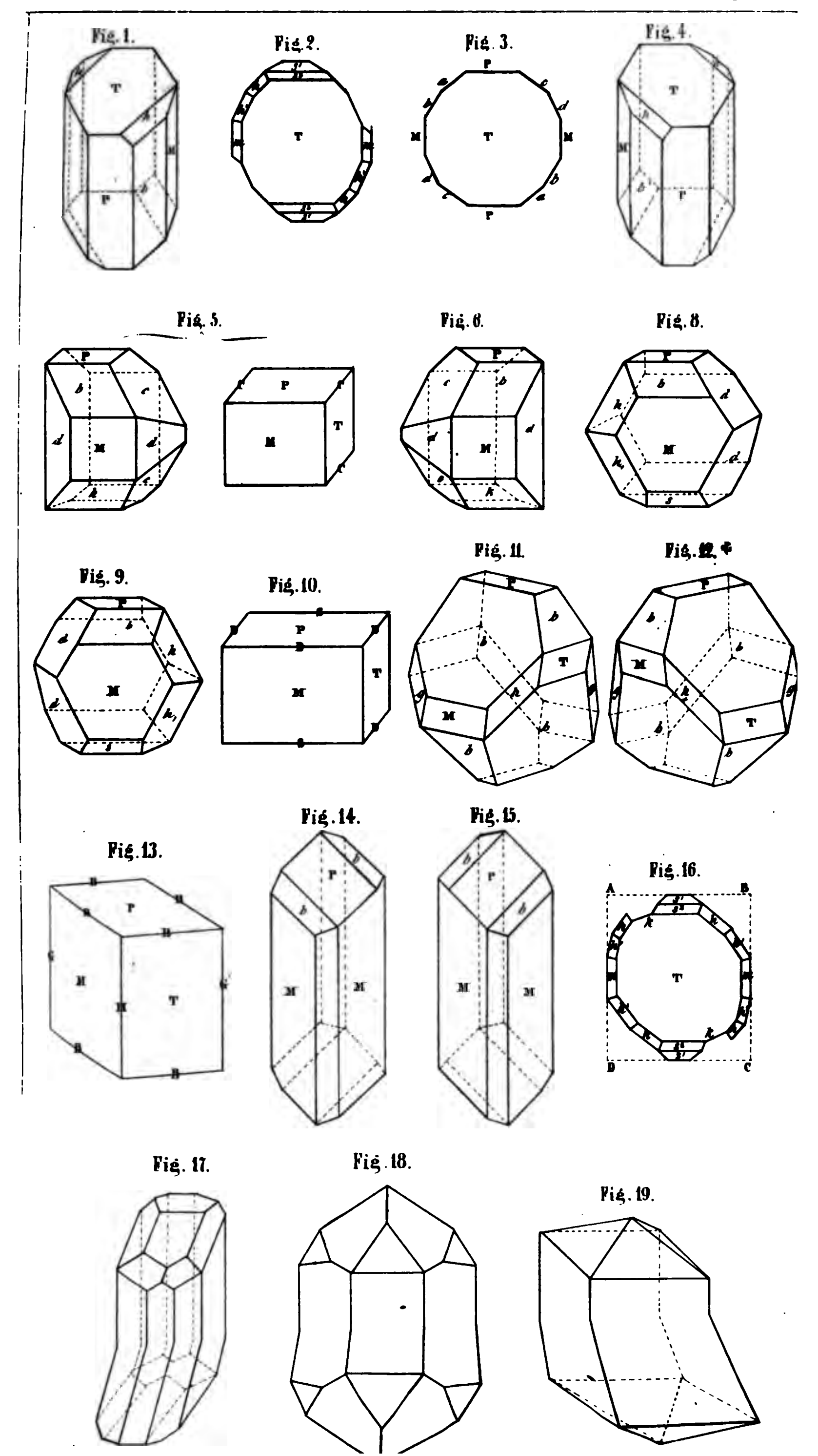


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.
Fig. 16.
Fig. 17.
Fig. 18.
Fig. 19.

XXI.
Note zu der Abhandlung von Pasteur über die Traubensäure.

(Siehe dies. Journ. L, 88.)

Die Traubensäure, schreibt Herr Kestner an Hrn. Pelouze, (*Compt. Rend. XXIX, 526*), bildete sich einige Jahre lang, 1822 bis 1824. Damals wurde der Weinstein mit kohlensaurem Kalk gesättigt; der Rest wurde durch Chlorcalcium gefällt. Der weinsteinsaure Kalk wurde mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zerlegt; die Flüssigkeit wurde über freiem Feuer abgedampft und durch Chlor in der Kälte gebleicht; namentlich im Winter wurde dann die Bildung von Traubensäure bemerkt, die man sorgfältig entfernte, da sie die Krystallisation der Weinsteinsäure verworren machte.

Seitdem wendet man kaustischen Kalk an, einen sehr geringen Schwefelsäure-Ueberschuss und kein Chlor; es bildet sich keine Traubensäure mehr. Es ist aber auch nicht möglich gewesen, Weinsteinsäure durch die oben angegebene Reaktion in Traubensäure umzuwandeln, auch nicht, wenn man sehr beträchtliche Mengen Weinstein anwendete. H. Whythe in Glasgow hat gleichfalls in einer Fabrik früher Traubensäure erhalten. Er theilt Hrn. Pelouze mit (*Compt. Rend. ibid. 557*), dass er den damals verwendeten Weinstein aus Neapel und Oporto bezogen habe. Herr Kestner erinnerte sich darauf desselben Umstandes, der ihm ganz entfallen gewesen. Auch er hatte zu jener Zeit italienischen Weinstein verarbeitet.

XXII.

Apparat zum Abdampfen und Trocknen, wie zur Bereitung destillirten Wassers für analytische Laboratorien.

Von

R. Fresenius.

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei analytisch-chemischen Arbeiten spielt reinliches und rasches Abdampfen, Trocknen bei 100° und reines destillirtes Wasser bekanntlich eine Hauptrolle. — Bisher hatte man in der Regel in den chemischen Laboratorien keine Apparate, welche alle diese Zwecke vereinigten, sondern man bediente sich meist zu den beiden ersten Zwecken gesonderter kleiner Wasserbäder, während man das destillirte Wasser mittelst eigener Blasen darstellte.

Bei Einrichtung meines Laboratoriums in Wiesbaden versuchte ich es, einen Apparat zu construiren, der den gesammten oben genannten Zwecken entsprechen könne und der somit einerseits eine Ersparniss an Brennmaterial, andererseits an Raum und Arbeitszeit, wie auch vermehrte Bequemlichkeit beim Analysiren biete.

Nach verschiedenen Versuchen und Abänderungen gelang es mir, das Ziel zu erreichen, und da mein jetziger Apparat in der That allen billigen Anforderungen entspricht und mir treffliche Dienste leistet, so will ich denselben hierdurch dem chemischen Publikum vorführen, vielleicht dass man von demselben auch in andern Laboratorien Gebrauch machen wird, und dass somit die Erfahrungen, die ich bereits gemacht habe, Anderen von Nutzen sind.

Die Einrichtung des Apparates ergiebt sich aus den beifolgenden Zeichnungen.

Auf dem gemauerten Heerde (Fig. I) *a b c d* sitzt der kupferne Wasserkessel *a b e f*. In demselben sind die vorn sich öffnenden grossen kupfernen Schränke *g h* und *i k* und die neben sich öffnenden *l l l l* in der Art angebracht, wie es die Zeichnung angiebt; die Schränkchen *l l l l* werden nur durch ihre

Befestigung an der Aussenwand des Kessels gehalten, während die grossen Schränke *g h* und *i k* in der Art weiter befestigt sind, dass dieselben an je 4 Stellen ihrer oberen und unteren Böden mit den darunter und darüber befindlichen Böden durch vernietbete starke Stifte *m m* (Fig. II) in Verbindung gesetzt sind. Diese Einrichtung ist unerlässlich, wenn nicht die Böden beim heftigen Kochen des Wassers in ein lästiges Schwanken gerathen sollen, wodurch in den Schränken stehende Schalen, Bechergläser etc. in eine tanzende Bewegung gerathen würden.

Der Luftwechsel in den Trocken-Schränkchen *l l l l* wird durch kleine Oeffnungen vermittelt, welche sich nahe am oberen und unteren Rande der Thürchen befinden, während der in den Abdampfungsschränken *g h* und *i k* durch die am unteren Rande der Thüren befindlichen Oeffnungen *n n* und die Abzugsröhren *o o* (Fig. II und III) hergestellt wird, welche letzteren in den grösseren von Eichenholz verfertigten Abzugskanal *r* sich münden. — Die Füllung des Apparates mit Wasser geschieht durch den Hahn *p*. Den Wasserstand erkennt man an der communicirenden Röhre *q*. Am zweckmässigsten füllt man den Apparat nur bis zu einem Wasserstande von 3—4 Zoll und erhält diesen, indem man in demselben Masse das erhitzte obere Wasser des Kühlfasses *s t* (Fig. I) durch den Hahn *p* nachtröpfeln lässt, in welchem die Verdampfung stattfindet. — Da das Trichterrohr *u* bis fast auf den Boden des Kessels reicht und somit durch das Wasser abgesperrt ist, kann der erzeugte Wasserdampf nur durch die von reinem Zinn gefertigte Röhre *v v* entweichen, welche, wie die Zeichnung lehrt, durch das Kühlfass führt. In dieser kühlt er sich ab und tröpfelt zu vollkommen reinem destillirtem Wasser verdichtet, bei *w* in die unterzustellende Flasche. — Die Füllung des Kühlfasses geschieht durch das Trichterrohr *x*, am besten aus einem Wasserreservoir. Jedoch ist ein solches durchaus nicht erforderlich, indem bei den Dimensionen des Kühlfasses, wie sie die Figur I zeigt, höchstens einmal im Tage etwa 3 grosse Giesskannen voll Wasser nachgefüllt werden müssen, wenn der Apparat circa 10 Stunden täglich im Gebrauche ist. — Der Hahn *y* dient zur Entleerung des Wasserkessels, der Hahn *z* zur Entleerung des Kühlfasses. Ersterer bietet ausserdem die Annehmlichkeit, dass man stets siedendes Wasser zur Hand hat.

Was die Einrichtung der Feuerung betrifft, so ergieb
diese aus den Zeichnungen ohne weitere Erklärung. Ich
merke hierbei nur, dass man — wie ich diess bei einem
ner Apparate mit gutem Erfolge gethan habe — die Prod
der Verbrennung unter einem Sandbade circuliren lassen k
ehe sie durch das Ofenrohr in den Schornstein entweichen.

In Hinsicht auf den Gebrauch füge ich endlich noch
zu, dass ich den Schrank *gh* hauptsächlich benutze, um in
ben und Bechergläsern befindliche Flüssigkeiten zu erhi
namentlich auch, um in letzteren abzudampfen, während
flachere Schrank *ik* hauptsächlich zur Aufnahme von Abda
schalen bestimmt ist. — Die obere Platte des Apparates e
sich trefflich zum Absetzenlassen der Niederschläge, sowie
Trocknen zu glühender Niederschläge in den Filtern, wäh
die Schränkchen *l* mehr zum Trocknen in Uhrgläsern, wie
Abdampfen in Platinschälchen etc. dienen.

Von den Dämpfen, welche sich aus den in den Schrä
erhitzten Flüssigkeiten entwickeln, wird man im Laborato
nicht im mindesten belästigt, weil sie alle durch die Ab
röhren *o o* entweichen, wohl aber werden die Wände der
fernen Schränke durch die salzsauren und salpetersauren I
pfe, welche sich gar nicht vermeiden lassen, angegriffen, (
es zweckmässig ist, die Oberwand wie die Seitenwände
Schränke mit dünnem Copalfirniss mehrmals zu überstrei
Dieser Anstrich ist in längeren Zwischenräumen zu erne
Die unteren Platten der Schränke müssen von Zeit zu Zeit
scheuert werden. Hält man so den Apparat hübsch rein
ist es nicht erforderlich, Schalen und Bechergläser mit P
zu bedecken, im andern Falle muss diess geschehen.

Prüfung einiger Wiesbadener Biere auf ihren Alkohol- und Extrakt-Gehalt, zur Vergleichung der Resultate verschiedener Prüfungsmethoden, ausgeführt im chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius in Wiesbaden.

Von

G. Engelmann aus Ingenheim.

Zusammenstellung der Resultate.

Biere.	Nach Balling's saccharometrischer Probe*).			Nach Steinheil's optisch-aräometrischer Probe**).		Durch Prüfung des im Biere noch enthaltenen unzersetzten Zuckers nach Fehling***) und Rückschluss auf den bereits zersetzten Zucker und den hieraus resultirenden Alkohol.				Direkte Alkohol-Bestimmung durch die Destillationsprobe.
	Ursprünglicher Extraktgehalt.	Unzersetztes Extrakt.	Berechneter Alkohol.	Extrakt.	Alkohol.	Extrakt: Dextrin u. Salze.	Extrakt: Zucker.	Zersetzter Zucker	musste Alkohol liefern.	Alkohol in Gewichtsprocenten.
No. 1. (Doppelbier)	14,942	6,487	4,416	6,40	4,30	5,376	1,111	8,455	4,32	4,23
No. 2.	12,359	6,122	3,229	6,20	3,20	5,122	1,000	6,237	3,18	3,06
No. 3.	11,409	4,375	3,623	4,50	3,60	3,634	0,741	7,134	3,59	3,49
No. 4.	11,302	5,025	3,231	5,10	3,10	4,025	1,000	6,277	3,20	3,14
No. 5. (Dünnbier)	10,861	5,125	2,946	—	—	4,215	0,910	5,736	2,93	2,86

*) Siehe Balling's Gährungschemie Band I, sowie encyclopädische Zeitschrift des Gewerbewesens Jahrgang 1843.

**) Siehe Steinheil's Gehaltmesser und dessen Anwendung als Bierprobe. — Das Instrument, mit welchem obige Resultate gewonnen worden sind, ist im Besitz des landwirthschaftlichen Instituts zu Wiesbaden und wurde in der mechanischen Werkstätte der Münchner Akademie angefertigt.

***) Siehe Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LXXII, Heft 1.

XXIV.

Einige Notizen aus dem Gebiete der p siologischen Chemie.

Von

Barreswil.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 114.*)

Die in der nachstehenden Abhandlung niedergelegten sachen sollten nicht für sich publicirt werden, einige ders gehören einer grösseren Arbeit: *„Ueber die Gährung“* an welcher ich den ersten Theil bald der Oeffentlichkeit über werde, andere einer Reihe von Versuchen über die Secrete schon zum Theil von Herrn Bernard und mir veröffer worden sind. Die Veranlassung zu gegenwärtiger Abhan gab eine Notiz in dem *Journal de Pharmacie,* nach w in dem Albumin der Eier Zucker entdeckt worden war. ist aber von mir schon beobachtet worden, früher noch Bernard und ich die Gegenwart des Zuckers in der l nachgewiesen hatten. Ich halte es deshalb für nothwendig Details meiner Untersuchung zu veröffentlichen:

Ueber den Zucker in dem Albumin der Eier.

Aus zahlreichen, in dem Laboratorium des Herrn Pel angestellten Versuchen geht hervor, dass das Albumin der Zucker enthält. Es lässt sich diess auf folgende Weise weisen. Man mischt das Weisse eines Eies in einem M mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen an Alkohol, bring coagulirte Masse auf ein leinenes und das ablaufende Filtr ein gewöhnliches Papierfilter. Die durchgelaufene Flüss prüft man vermittelst einer alkalischen weinsauren Kupfer Kalilösung direkt auf Zucker. Einfacher noch lässt sich d weiss vermittelst einer Probeflüssigkeit untersuchen. Diese thode ist der gegründete Einwurf zu machen, dass auch a Substanzen als Zucker Kupferoxyd reduciren können, ich er nur die Harnsäure und das Allantoïn. Ich begnügte mich halb nicht mit dieser Prüfung. Die aus dem Ei erhaltene zu *haltige* Flüssigkeit wurde mit Bierhefe zusammenge

sogleich begann Kohlensäureentwickelung und die Flüssigkeit enthielt Alkohol. Da ich bei der Bereitung der Flüssigkeit Alkohol angewendet hatte, so war die erwähnte Probe ebenfalls nicht zuverlässig. Ich operirte direkt mit den Mutterlaugen, die von dem durch die Wärme coagulirten Eiweiss abfiltrirt, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und durch Schwefelsäure von dem überschüssigen Bleioxyd befreit worden waren.

Die unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Alkohol eintretende Gährung liess keinen Zweifel über die Gegenwart des Zuckers übrig. Da die Gährung sogleich eintrat, so hielt ich den in dem Ei enthaltenen Zucker für Krümelzucker und nicht für Milchzucker, welche beiden Zuckerarten sich zwar gleich gegen Kupferoxyd, verschieden aber mit Gährungsmitteln verhalten. Um diese Frage vollständig aufzuklären, suchte ich den Zucker isolirt und krystallisirt darzustellen. In diesem Punkte sind meine Resultate mit denen eines anderen Autors nicht im Einklange. Es gelang mir nicht, den Zucker krystallisirt zu erhalten, möglich, dass die von mir angewendeten Quantitäten nicht hinreichend waren. Wohl aber fand ich, dass bei der Concentration die Menge des Zuckers eher ab- als zunahm. Ich schrieb diese Erscheinung der Gegenwart eines Alkali zu, das bei der Concentration auf den Zucker einwirkt und denselben verändert. Der Versuch hat meine Ansicht bestätigt.

Ursache der alkalischen Reaktion des Albumins des Eies.

Es ist viel über die Ursache der alkalischen oder der sauren Reaktion der thierischen und vegetabilischen Flüssigkeiten und namentlich des Eiweisses geschrieben worden, und die verschiedenen Autoren haben sich häufig widersprochen. Da in die Behauptungen dieser Autoren nicht der geringste Zweifel zu setzen ist, so muss in den eigenthümlichen Umständen, unter denen die Untersuchungen vor sich gingen, die Ursache dieser Differenzen gesucht werden. Denn es ist leicht einzusehen, dass die Mutterlauge des coagulirten Eiweisses, welche als frei von kohlensauren Salzen betrachtet wird, dieselben in Folge der durch die Concentration erfolgten Zerstörung eines Natronsalzes enthalten kann. Umgekehrt kann auch dieselbe Flüssigkeit, die vor der Concentration ein kohlensaures Salz enthielt, ein solches

nicht mehr nach der Concentration enthalten, da dasselbe durch die Veränderung einer organischen Substanz an der Luft, oder durch die Bildung und Verdunstung von kohlensaurem Ammoniak hätte zerstört werden können. Ich verfuhr auf folgende Weise. Ich zerrieb das Weisse eines Eies mit absolutem Alkohol, filtrirte die Flüssigkeit, leitete einen Strom Wasserstoffgas hindurch, und goss sie sodann in ein gut verschlossenes Glas, das damit bis zu ⅔ angefüllt wurde. Das Glas wurde darauf mit Barytwasser vollends angefüllt, und sich selbst überlassen. Den folgenden Tag war ein Niederschlag entstanden, der nach dem Auswaschen durch Decantiren sich in Säuren unter Aufbrausen löst. Die Gegenwart eines kohlensauren Salzes war demnach genügend nachgewiesen.

Man könnte sagen, dass dieser Versuch nicht absolut beweisend sei, weil durch den Zusatz des Alkohols die Natur der Verbindung hätte verändert werden können, was häufig vorkommt. Hat man z. B. in einer Flüssigkeit zugleich saures phosphorsaures Natron und kohlensauren Kalk in Kohlensäure gelöst, so entwickelt sich auf Zusatz von Alkohol Kohlensäure und es bilden sich phosphorsaurer Kalk und kohlensaures Natron — Verbindungen, die vorher sicher in der Flüssigkeit nicht vorhanden waren.

Es widerstreitet überdiess nichts der Ansicht, dass in dem Albumin der Eier kohlensaures Natron vorhanden sei, da dasselbe Salz in grossen Mengen in dem Blut und zwar hauptsächlich nach dem Gebrauch alkalischen Wassers, wie des Wassers von Vichy, vorkommt.

Ich habe aber angegeben, dass der Zucker beim Concentriren der Flüssigkeit verschwindet. Es erklärt sich diess leicht, wenn man die Gegenwart des kohlensauren Natrons in dem Albumin annimmt. Bekanntlich üben die Alkalien einen mächtigen Einfluss unter Mitwirkung der Luft und erhöhten Temperatur auf den Krümelzucker aus; ich bemerke dazu, dass derselbe auch von selbst verschwindet. Will man seine Gegenwart nachweisen, so ist es deshalb unumgänglich nothwendig, ein frisches Ei anzuwenden oder mindestens sogleich mittelst Alkohol die eiweisshaltige Lösung zu fällen.

Umsonst versuchte ich, in dem Eigelb Zucker nachzuweisen. Könnte man daraus vielleicht schliessen, dass das Eigelb

nicht von denselben Organen wie das Eiweiss ausgeschieden werde, oder dass die Zerstörung des Zuckers in dem Eigelb schneller vor sich gehe? Diese Frage soll in einer anderen Arbeit ihre Lösung finden, sie gehört überdiess mehr der Physiologie als der Chemie an. Ich konnte ferner in dem Eigelb kein kohlensaures Natron nachweisen, was mich in Erstaunen versetzte, da ich diesem Salze die emulsive Eigenschaft des Eigelbes zugeschrieben hatte und ich dasselbe in grosser Menge zu finden hoffte. Ich wurde deshalb veranlasst, in dem Eigelb ein analoges, wenn nicht identisches Princip mit dem in dem pancreatischen Saft vorkommenden zu suchen, dessen emulsive Eigenschaft in der neueren Zeit von Bernard nachgewiesen worden ist.

Emulsive Substanz des Eigelbes. Ich behandelte ein Eigelb mit alkoholfreiem Aether und erhielt dadurch eine obenaufschwimmende ätherische Lösung des Oeles. Die von Oel getrennte dichtere Flüssigkeit zeigt die emulsive Eigenschaft im hohen Grade und näherte sie dem pancreatischen Safte. Obgleich ich die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Substanz studirt habe, kann ich doch bis jetzt keine derselben speciell hervorheben. Mit Amygdalin zusammengebracht, bewirkt es dessen Umwandlung, eben so wie es durch Synaptase der Fall ist. Diese anscheinend sonderbare Eigenschaft hat indess nichts Auffallendes. Vor langer Zeit schon hat Colin nachgewiesen, dass die verschiedenen schwefel-stickstoffhaltigen organischen Substanzen die geistige Gährung erregen können. Pelouze, Gélis und Frémy haben ferner gezeigt, dass alle diese Körper die Schleimgährung einzuleiten im Stande sind. Aus diesen Thatsachen kann man den Schluss ziehen, nicht, dass diese verschiedenen Umwandlungen von eigenthümlichen Fermenten herrühren, dass aber diese Fermente, als noch nicht vollendete Körper, sich durch die Zersetzung eines der schwefel-stickstoffhaltigen Stoffe des Organismus umbilden können. Ich werde diess in meiner Arbeit über die Gährung nachzuweisen suchen.

Säure im Ei. Im Laufe meiner Untersuchung wendete ich stets sehr frische Eier an. Ich versuchte ob das Eigelb sauer reagire, fand aber nur, dass Lackmuspapier dadurch in dem Augenblicke gegrünt werde, in welchem das Ei zerbrochen

worden ist... Stets bemerkte ich aber eine saure Reaktion, wenn das Ei einige Augenblicke mit der Luft in Berührung geblieben war. Eben so fand ich in dem frischen Ei nie Fettsäuren, wohl aber in dem, das an der Luft gestanden hatte.

Dieses leichte Sauerwerden findet sich gleichfalls in dem pancreatischen Safte bei Gegenwart fetter Körper. Aber auch in diesem Falle ist es nur dann wahrzunehmen, wenn die Operation ausserhalb des Thieres und an der Luft vor sich geht. Denn das emulsive Fett im Körper, dass von den Gefässen absorbirt wird, ist keineswegs sauer.

Man hat angegeben, dass die in diesem Falle sich bildende Säure Milchsäure sei; ich habe mich mit der Untersuchung dieser Säure nicht beschäftigt, wenn ich aber darauf zurückkomme, so geschieht es, weil das Eigelb mit dem Magensafte die grösste Analogie darbietet. Bernard und ich haben nachgewiesen, dass das Sauerwerden des Magensaftes auf einer Milchsäurebildung beruhe, andere Beobachter schreiben die saure Reaktion der Chlorwasserstoffsäure zu. Ich bemerke hierzu, dass alle Beobachter Recht haben können. In dem Magensafte finden sich *Milchsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natron* und zwar das letztere in einer Quantität, die zur Sättigung beider Säuren unzureichend ist. Es entsteht nun die Frage: 1) welche der beiden Säuren ist frei, welche gebunden; 2) welche bildet sich im Augenblicke des Austretens aus dem Magen; erzeugt sich Milchsäure, die mit Kochsalz, oder Chlorwasserstoffsäure die mit einem milchsaurem Salze sich gemengt befindet?

Meiner Ansicht nach ist es die Milchsäure, die sich gebildet hat. Wird diese Säure mit Kochsalz gemischt, so entsteht ein Gemenge, dass unter gewissen Umständen die Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure zeigen kann. Es ist stets mehr Säure vorhanden, als zur Sättigung der Base erforderlich ist, und immer trifft man eine Säure, welche alle Eigenschaften der Milchsäure zeigt und Silbersalze nicht fällt. Die Milchsäure kommt übrigens im Organismus vor; sie entsteht bei der Gährung des Zuckers und die gemeinschaftlichen Untersuchungen von Bernard und mir zeigen, dass das Blut der Thiere, mindestens der armen Blute, stets Zucker enthält. Man kann deshalb an-n, dass diese Säure sich im Augenblicke der Secretion

des Magensaftes und zwar auf eben so schnelle Weise bildet, als die Umwandlung des Amygdalins durch die Synaptase vor sich geht.

Ich führe ein aus unseren Versuchen genommenes Beispiel an, das durch Analogie bis zu einem gewissen Grade die Produktion der Säure im Augenblicke der Secretion zeigt. Lässt man ein Thier Harnstoff verschlucken, oder injicirt man eine Lösung desselben in das Blut, so wird dieser Stoff absorbirt und gesellt sich unverändert zu dem, der sich schon normal in der Blase befindet.

Schneidet man einem Thiere die Nieren aus und unterbricht auf diese Weise die Abscheidung des Urins, so bemerkt man, dass der Harnstoff sich im Blute anhäuft. Forscht man, auf welche Weise bei fehlenden Nieren der Harnstoff ausgeschieden worden ist, so entdeckt man, dass diess durch den Magen geschieht, der sich mit Flüssigkeit anfüllt. Der Harnstoff aber, der als solcher in dem Blut vorhanden war, findet sich in dem Magen in Gestalt von Ammoniaksalzen. Die Umwandlung des Harnstoffs geschah demnach im Augenblicke des Abscheidens.

Nimmt man dagegen an, dass der Magensaft sauer reagirt, weil sich darin Milchsäure befindet, so entsteht die Frage, ob die Eigenschaften dieser Flüssigkeit von der Milchsäure oder von der durch dieselbe frei gemachten Chlorwasserstoffsäure herrühren. Ich antworte hierauf, dass nichts darauf ankommt, da durch unsere Versuche nachgewiesen worden ist, dass alle schwächeren Säuren sich auf gleiche Weise verhalten.

Ich glaube aber, dass der nachstehende Versuch einiges Licht hinsichtlich der Frage verbreitet, ob die Milchsäure oder die Chlorwasserstoffsäure sich im freien Zustande in dem Magensafte vorfinden.

Payen hat nachgewiesen, dass die Stärke, welche durch Mineralsäuren so leicht in Zucker übergeführt wird, sich durch organische Säuren nicht verändert. Ich stützte mich auf diesen Versuch, stellte eine sehr verdünnte Lösung von käuflicher Salzsäure in Wasser dar und brachte diese Flüssigkeit in zwei Gläser. Zu der einen brachte ich Kochsalz, zu der anderen *essigsaures Natron*. In ein jedes Glas brachte ich darauf eine gleiche Quantität Stärkekleister und erwärmte die Gläser ungefähr 20 Minuten lang bei einer Temperatur von 38—40°. Nach

Verlauf dieser Zeit fand ich, dass Jod in dem Glase, in welchem sich Kochsalz befand, keine Bläuung hervorbrachte, während das andere Glas sich umgekehrt verhielt. Aus diesem Versuche schloss ich, dass die Chlorwasserstoffsäure sich in dem ersten Glase im freien Zustande befand, während sie in dem zweiten sich mit dem Natron verbunden und die Essigsäure frei gemacht hatte.

Ursache des Verschwindens des Zuckers im Ei. Ich habe stets in dem Ei Zucker gefunden. Versuche, Eier ausschliesslich mit Fleisch gefütterter Hühner zu erhalten, führten zu keinem Resultat; eben so wenig konnte ich mir Eier von Raubvögeln verschaffen. Ich habe diese Versuche aber noch nicht verlassen und gedenke sie später zu erneuern.

Ich erwähne hier nicht die Fälle, bei denen der Zucker im natürlichen Zustande fehlte, wohl aber die, bei welchen der Zucker während des Versuches verschwand.

Oben gab ich an, dass wenn man den Zucker in dem Abdampfungsrückstande der Mutterlauge des coagulirten Eiweisses sucht, nur unbedeutende Mengen desselben aufgefunden werden; ich führte an, dass die Zerstörung des Zuckers durch die gleichzeitige Anwesenheit von kohlensaurem Natron und Luft vor sich gehen möchte. Der direkte Versuch hat gezeigt, dass Stärkezucker an der Luft unter der Einwirkung der Alkalien verschwindet. Dieses Faktum ist sehr wichtig, weil es zeigt, dass bei einer Analyse zwei Produkte durch gegenseitige Zerstörung verschwinden und dass Stoffe angetroffen werden können, die während der Operation erst entstanden sind. Es erklärt die Differenzen in den Untersuchungen verschiedener Chemiker über die Gegenwart eines Alkalis im Blute.

Der Zucker kann eine Gährung, eine freiwillige Zersetzung erleiden. Wenn Eiweiss der Luft ausgesetzt wird, so verschwindet es um so schneller, je verdünnter es war. Ich glaube nicht, dass diese Erscheinung der Gegenwart der Luft zuzuschreiben ist. Denn das Ei steht selbst in der Schale unter dem Einflusse der Atmosphäre. Die Verdünnung ist demnach die Ursache der erwähnten Erscheinung. Ich könnte mehrere Beispiele anführen, wo die Gährung durch Verdünnung befördert wird. So wird z. B. gezuckerter, mit Wasser verdünnter Jo-

hannisbeersaft schon binnen 24 Stunden sauer, während eingekochter und mit Zucker versetzter Johannisbeersaft, der sich von jenem nur durch Concentration unterscheidet, jahrelang aufbewahrt werden kann.

Dieser eingekochte Saft ist aber nicht unter allen Bedingungen ohne Veränderung aufzubewahren, und die Art der Veränderung ist ein Beweis für den Einfluss des Verdünnens.

Wenn man denselben an einem zugleich warmen und feuchten Orte aufbewahrt, so wird seine Oberfläche bald flüssig und allmählich zerläuft die Masse gänzlich. Die Veränderung des Saftes geht darauf ausserordentlich schnell vor sich. Diese Erscheinung erklärt sich auf folgende Weise. In dem Grade als die Veränderung eintritt, wird das Pectin in eine Substanz, welche weniger Verbindungswasser enthält, in die Metapectinsäure umgewandelt; es wird dadurch Wasser in Freiheit gesetzt, das den noch unveränderten Theil des Saftes verändert und die Umwandelung beschleunigt.

Die erwähnte Veränderung geht nur an einem beständig feuchten Orte vor sich; unter den gewöhnlichen Bedingungen sind das Papier und der Zucker, die den Saft bedecken, durch ihre hygroskopische Eigenschaft hinreichend, die Einflüsse der Feuchtigkeit und der Trockniss zu vernichten.

Der Einfluss der Verdünnung ist unbestreitbar; es bleibt daher nur noch zu bestimmen übrig, auf welche Weise sich dieser Einfluss äussert, ob die Veränderung einfach dadurch geschieht, dass die Luft zu der Flüssigkeit leichter zutreten kann, und ob man nicht durch blosse Concentration, weil dadurch das Ferment oder die dasselbe bildende Substanz in der Flüssigkeit unlöslich wird, jede Zersetzung wird vermeiden können.

Diese Frage ist besonders in Bezug auf das Studium der chemischen Erscheinungen des Lebens von grösster Wichtigkeit. Von zahlreichen Versuchen, die ich in der Absicht anstellte, diese Frage zu lösen, erwähne ich nur folgenden.

Wenn man eine süsse Mandel und gepulverten Zucker in einen Mörser mit einer Quantität Wasser zerreibt, die hinreichend ist, das Gemenge flüssig zu machen, nicht aber den Zucker zu lösen, und zu der Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren etwas Amygdalin setzt, so erhält man keinen Bittermandelgeruch, der sich beim Zusammenbringen von Synaptase und Amygdalin

entwickelt, und doch findet während des Reibens fortwährender Luftzutritt statt. Setzt man aber reines kaltes Wasser hinzu, verdünnt man das Gemenge, so entwickelt sich der Geruch ausserordentlich kräftig.

Ich wählte vorzugsweise den Zucker als Beispiel, weil er von Jedermann angewendet wird. Eben so gut hätte ich andere Reagentien, ein anderes Ferment und eine andere gährungsfähige Substanz anwenden können. So habe ich nachgewiesen, dass alle Fermente und alle organische Substanzen, aus denen nach Colin Fermente entstehen können, namentlich das Ferment der geistigen Gährung, sich auf dieselbe Weise verhalten.

Das Albumin scheint eine Ausnahme zu machen, denn es wird aus seinen Lösungen selbst durch überschüssiges Kochsalz nicht gefällt. Es könnte diess bis zu einem gewissen Grade ein Argument sein, besonders wenn man die Conservation des Fleisches durch das Salz anführte. Ich fand aber bald, dass diese Anomalie eine nur scheinbare war. Wenn es in der That wahr ist, dass das Albumin im gewöhnlichen Zustande durch Kochsalz nicht gefällt wird, so braucht man es nur wenig zu modificiren, man braucht es nur durch eine Spur Essig- oder Milchsäure zu sättigen, um es fällbar zu machen. Es ist bekannt, dass der erste Grad der Fäulniss bei eiweisshaltigen Flüssigkeiten wie Bouillon sich durch Sauerwerden äussert. Dieses Fällen des Eiweisses darf jedoch nicht mit der Coagulation durch Wärme oder durch Alkohol verwechselt werden, denn der entstandene Niederschlag ist in Wasser löslich. Dieses anomale Verhalten des Albumins bei Gegenwart von Kochsalz findet bei Gegenwart anderer Fällungsmittel nicht statt. So wird z. B. das Eiweiss durch schwefelsaures Natron gefällt; dasselbe Salz schlägt auch die Fermente, den Leim, die Stärke und das Gummi aus ihren Lösungen nieder.

Bei Wiederholung des Versuches, Albumin aus seiner Lösung durch schwefelsaures Natron zu fällen, ist eine Vorsichtsmassregel zu beobachten, um ein in jeder Beziehung genügendes Resultat zu erlangen. Man muss nämlich das Albumin bis auf 33° erwärmen, weil bei dieser Temperatur die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons ihr Maximum erreicht hat. Ueber oder unter dieser Temperatur ist die Fällung nicht mehr vollständig. Eine bei 20° mit Salz übersättigte Albuminlösung trübt

sich, wenn sie bis auf 33° erhitzt wird und wird bei höherer Temperatur wieder hell. Dieser Versuch ist ausserordentlich klar und deutlich und verdient bei Blutanalysen beachtet zu werden. Direkte Versuche haben mir gezeigt, dass die Kügelchen nicht die einzige, ausgeschiedene Substanz sind. Ich werde übrigens auf diesen Gegenstand später zurückkommen, und hoffe zu zeigen, wie man durch Verdünnung oder durch Concentration die Ausscheidung gewisser Bestandtheile des Blutes erlangen kann.

In Vorstehendem glaube ich nachgewiesen zu haben:

1) dass in dem Hühnerei Zucker vorhanden ist;

2) dass das Eiweiss alkalisch reagirt, und dass diese Reaktion von der Gegenwart kohlensauren Natrons herrührt;

3) dass das Eigelb kein Alkali enthält, und dass seine emulsiven Eigenschaften von einer Substanz herrühren, die dem pancreatischen Safte ähnlich ist;

4) dass das Eigelb nicht sauer ist, sondern es erst in Folge einer Veränderung wird;

5) dass die saure Reaktion und die Eigenschaften des Magensaftes von einer organischen Säure und nicht von Chlorwasserstoffsäure herrühren;

6) dass das Alkali und der Zucker im Eiweiss während des Versuches selbst verschwinden können, und dass sich auf diese Weise die Abweichungen durch die verschiedenen Methoden erklären;

7) dass endlich die Veränderung des Albumins und aller ähnlichen Körper um so schneller vor sich geht, je verdünnter diese Subtanzen sind, und dass die Ursache der langsameren oder schnelleren Veränderung in den Umständen liegt, die im Allgemeinen die Löslichkeit des Ferments mehr oder weniger befördern.

XXV.

Ueber die Zusammensetzung der Wand d Pflanzenzelle.

Von

Mitscherlich.

Der Verf. legte am 18. März d. J. der Berliner Akad den ersten Theil einer Abhandlung über diesen Gegenstand welcher von zwei Hauptbestandtheilen derselben, der Cellu und der Korksubstanz, handelt.

Reine Cellulose ist das Papier, welches mit reinem Wa in Schweden dargestellt wird; in der Bastzelle des Flachses oft noch ein Zelleninhalt zurückgeblieben, der mit Jod braun färbt, und darauf mit Schwefelsäure benetzt nicht wird; er ist nur in sehr geringer Menge vorhanden, und fast ganz durch die mechanische Bearbeitung der Leinew zu Papier, wodurch die einzelnen Zellen zerrissen und quetscht werden und durch die chemische beim Bleichen entfe eine verdünnte Natronlösung nimmt die letzten Mengen verändert aber schon etwas die Zusammensetzung der Cellul Die Bastzelle besteht, wie man es am Papier, und wenn sie mit Salzsäure kocht, leicht erkennen kann, aus einzel neben einander liegenden Längsfasern, Primitivfasern; d Struktur und die Eigenschaft der Cellulose mit Wasser sich netzen ist die Ursache, dass die Bastfaser leicht Wasser eins und sehr hygroscopisch ist. Beim Trocknen und Abwägen selben muss man daher sehr sorgfältig sein; nach der Meth welche der Verf. in seinem Lehrbuch beschrieben hat, e man stets ein sicheres Resultat.

Papier, bei 140° in einem trocknen Luftstrom getrock gab in 100 Theilen:

43,99 Kohlenstoff
6,20 Wasserstoff
49,31 Sauerstoff
0,50 Asche.

Papier, mit Natronlösung von 1,060 längere Zeit gek die dabei sich etwas färbte, gab in 100 Theilen:

45,70 Kohlenstoff
6,24 Wasserstoff
48,79 Sauerstoff
0,27 Asche.

Diese Asche bestand grösstentheils aus kohlensaurer Kalkerde.

Aus dem ersten Versuch folgt, dass die Cellulose aus 12C 20H 10O bestehe, und nicht wie Mulder aus seinen Versuchen schliesst aus 24C 42H 21O; durch die Natronlösung ist das Papier ein wenig zersetzt, obgleich auch das Resultat der zweiten Analyse für dieselbe Zusammensetzung spricht. Setzt man die Einwirkung der Lösung der Alkalien auf Cellulose länger fort, so färbt sich diese mit Jod violett, und wenn die Lösung so concentrirt ist, dass sich Wasserstoff anfängt zu entwickeln, so bleibt beim Zusatz von Wasser ein Rückstand von der Form der Cellulose, der durch Jod dunkelblau, fast schwarz gefärbt wird und im Wasser löst sich eine Verbindung von Kali mit Cellulose, aus welcher diese durch eine Säure gefällt wird. Braune und schwarze Verbindungen, ulmin- und huminähnliche Substanzen, werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

Dass die angeführte Zusammensetzung die richtige ist, dafür spricht auch, dass durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure die Substanzen der Gruppe, wohin die Cellulose gehört, entweder in isomere Modificationen übergeführt werden oder Wasser aufnehmen, jedoch nie Wasser daraus ausgeschieden wird. Die vollständige Umänderung der Cellulose vermittelst Schwefelsäure in Stärke und Dextrin ohne bemerkbare Nebenprodukte ist das beste Criterium für die Reinheit derselben. Dass in der That Stärke gebildet wird, kann man am besten erkennen, wenn man einen langen, schmalen Streifen reines Filtrirpapier auf eine Glasplatte legt, es benetzt und dann in die Mitte einen Tropfen Schwefelsäure fallen lässt und so lange wartet, bis man unter dem Mikroskop bemerkt, dass die Bastfaser an einigen Stellen vollständig aufgequollen ist; diese schwillt nämlich dabei eben so stark auf wie Stärke mit heissem Wasser, gewöhnlich beträgt die Anschwellung mehr als das Vierfache nach einer Richtung; sie bildet dann eine gallertartige kleisterähnliche Masse; lässt man dann über das Papier so lange Wasser fliessen, bis die Schwefelsäure weggewaschen ist, und tränkt es nachher mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, so sieht man deutlich, dass alle gehörig aufgequollenen Stücke die bekannte, schöne, blaue Farbe annehmen, und, ist diese Farbe an der Luft verschwunden, so kann man sie stets durch einen

neuen Zusatz von Jodauflösung wieder herstellen. Lässt man die Schwefelsäure in der Mitte des Streifens so lange einwirken, dass die Cellulose gelöst wird und wäscht dann aus, so hat man von dieser Stelle bis zu der, wo das Papier noch unzersetzt ist, alle Modificationen, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose bis zum Dextrin entstehen.

Salpetersäure von 1,20 wirkt kalt gar nicht, im Wasserbade nur sehr wenig auf Cellulose ein.

Von ganz besonderem Interesse und charakteristisch für die Cellulose ist ihre Verwandlung durch ein eignes Ferment. Man verschafft sich dieses Gährungsmittel, wenn man zerschnittene, halbverfaulte Kartoffeln und zugleich Stücke von frischen in Wasser legt und so lange an einem nicht zu kalten Orte stehen lässt, bis die Zellen der frischen anfangen sich leicht abzulösen; es bildet sich gleichfalls, nur langsamer, wenn man zerschnittene frische Kartoffeln mit Wasser übergossen hinstellt. Die Flüssigkeit filtrirt man und setzt zu derselben frische in Scheiben geschnittene Kartoffeln hinzu; sind diese zerlegt, so kann man einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser versetzen und neue Kartoffelscheiben zusetzen, die schnell zersetzt werden und auf diese Weise die wirksame Flüssigkeit vermehren; ganz also wie bei der Gährung eines Malzauszuges das Ferment, der Gährungspilz, sich vermehrt, vermehrt sich auch dieses Ferment. Es wirkt nur auf die Cellulose, welche ohne weitere Beimengung die Wände der mit Stärke gefüllten Kartoffelzellen bildet; zuerst trennen sich dadurch die Zellen von einander, so dass es kein bequemeres und vollständigeres Mittel giebt, die Zellen mit ihrem Inhalt getrennt von einander zu erhalten und beobachten zu können; nachher werden auch die Zellwände gelöst und die Stärkekügelchen fallen heraus; in 24 Stunden wird auf diese Weise eine Kartoffelscheibe bis auf zwei Linien tief so erweicht, dass man diesen Theil mit einem Pinsel wegnehmen kann, unter der erweichten Schicht liegt die harte Kartoffelmasse; so dass successive von Aussen nach Innen dieser Process vor sich geht; nicht so, dass die ganze Kartoffel sogleich bis ins Innerste von dem Ferment durchdrungen wird. In der wirksamen Flüssigkeit ist keine Spur eines Pilzes zu entdecken, dagegen ist sie ganz mit Vibrionen angefüllt, die auch hier das Wirksame sein *ögen.* Der Verf. hofft, dass es ihm gelingen werde noch auf-

zufinden, in welche Substanz die Cellulose umgeändert wird, bisher hat er sie noch nicht darstellen können. Ganz derselbe Process, den man so willkührlich hervorrufen kann, findet bei der Kartoffelkrankheit statt, die in den letzten Jahren so viel Schaden verursacht hat; auch bei dieser wird die Cellulose und nicht die Stärke zersetzt, und eine Flüssigkeit, die der Verfasser eine Zeit lang mit einer solchen kranken Kartoffel hatte stehen lassen, bewirkte sogleich die Zersetzung einer gesunden. Diese Fäulniss ist demnach nicht die Krankheit selbst, sondern nur eine Folge derselben. Die Ursache derselben ist unstreitig das Absterben oder der vorhergegangene Tod der ganzen Pflanze, und so wie man von andern Pflanzen weiss, dass sie sterben, wenn ihre Wurzelspitzen plötzlich zu stark abgekühlt werden; so kann ein plötzlicher kalter Regen, der auf eine längere warme Witterung folgt, einen solchen Zustand der Kartoffelpflanze herbeiführen.

Eine andere Lösung der Cellulose ist für die Pflanzenphysiologie noch von besonderem Interesse; abgelagerte Cellulose, und wenn die Zellwände nur daraus bestehen, also die ganzen Zellwände lösen sich auf und verschwinden. Am Deutlichsten und am Schönsten kann man dieses beim Keimen und der Entwicklung der Pflanze, wenn diese auf Kosten abgelagerter Substanzen stattfindet, verfolgen. Lässt man den Samen von Getreide mit blossem Wasser in Berührung keimen, indem man die Körner zuerst zwischen nassem Papier keimen und dann in mit Wasser gefüllten Gläsern sich weiter entwickeln lässt; auf der Wasserfläche liegt eine mit kleinen Löchern versehene Glasplatte, durch diese Löcher steckt man die Wurzeln, auf der Platte ruht das Korn. Bei diesem Versuch kann man am Besten auch die Veränderung der Stärkekörner selbst beobachten, nach 3—4 Wochen bemerkt man, dass die Spitze des ersten Blattes anfängt gelb zu werden; dieses ist ein Zeichen, dass alle Stärke verzehrt ist, untersucht man das Korn, so ist der innere Raum ganz leer, nicht allein die Stärke, sondern auch die Cellulose ist daraus verschwunden; dann lebt die Pflanze nur noch eine Zeit lang, indem junge Blätter sich durch Resorption der Bestandtheile der älteren erhalten, bald stirbt aber die Pflanze ab, weil sie die zu ihrer Erhaltung nöthigen Bestandtheile, die sie aus dem Boden entnimmt, nicht auf diese Weise erhalten kann;

auch kann bei der Kartoffelkrankheit die Pflanze absterben, wenn alle feinen Wurzelspitzen getödtet worden, sie also das, was sie zu ihrem Fortbestehen und ihrer Entwicklung bedarf, nicht mehr aus dem Boden entnehmen kann. Bei der Mutterkartoffel findet, während sich eine neue Pflanze daraus entwickelt, eine Resorption der Zellwände nicht statt; gewöhnlich ist auch noch ein bedeutender Theil der Zellen mit Stärke gefüllt, so dass die neue Pflanze, um bis zu ihrer Selbstständigkeit sich zu entwickeln, nur einen Theil der Stärke der Mutterkartoffel gebraucht. Die Resorption der Cellulose findet auch im Marke statt, die Wände der jungen Markzellen des Hollunders bestehen z. B. im Frühjahr ganz aus Cellulose, die des vorigen Jahres enthalten keine mehr.

Der Kork, nach der Cellulose der wichtigste Bestandtheil der Zellwand, ist so schwer rein zu erhalten, dass der Verf. über die Zusammensetzung desselben sich noch nicht zu äussern wagt, rein dargestellt würde die Substanz einen andern Namen erhalten müssen. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen besteht daraus die äusserste Zellschicht des Stammes, sehr oft auch mehrere Zellschichten, wie bei der Kartoffel; bei dieser bildet sie eine Reihe von Zellen, die sich leicht sowohl durch ihren Bau als ihr chemisches Verhalten von den darunter liegenden, stärkehaltenden Zellen unterscheiden lassen; nach den Varietäten der Kartoffeln ist die Anzahl der über einander liegenden Schichten verschieden. Von gekochten Kartoffeln lässt sich diese Schicht leicht abziehen und von den aus Cellulose bestehenden Zellen, die mit Stärke gefüllt sind, trennen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Salpetersäure ist diese Substanz besonders ausgezeichnet und sehr leicht von der Cellulose zu unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf diese Substanz ein; dickere Zellwände widerstehen länger als dünnere; zuletzt besonders beim Erwärmen werden braun gefärbte Produkte gebildet.

Durch Salpetersäure von 1,2 wird sie noch unter dem Kochpunkt des Wassers oxydirt; zuerst schwellen die Zellen auf und s Produkt ist dann in Kali löslich, bald trennen sich die Zellen von einander und durch längere Einwirkung von Salpeter-

äure bildet sich eine Reihe von Säuren, deren Endglieder orksäure und Bernsteinsäure sind; die ersten Produkte sind thlich gefärbt, durch Verbindung mit Alkalien wird diese Farbe tensiver, beim Kochpunkt der Salpetersäure sind sie schmelzr, in Alkohol sind sie löslich. Man erhält dieselben Produkte, er in ungleicher Menge, wenn man Kork, die Schaalen der rtoffeln, ja selbst die Cuticula von Aloë Lingua, welche viele ge lang der Einwirkung von Schwefelsäure widersteht, mit lpetersäure von 1,2 kocht. Im Wasserbade wird die Korkbstanz so leicht von Salpetersäure oxydirt, dass, wenn mit a Zellen derselben Cellulosezellen vorkommen, diese unverlert zurückbleiben, wenn man den Rückstand, sobald keine petrichtsauren Dämpfe mehr sichtbar werden, filtrirt und mit kohol auszieht; sehr häufig beobachtet man dickwandige Celosezellen, welche denen des Steins der Steinfrüchte ganz ähnh sind, die aber auch häufig in der Rinde vieler Bäume und der Korkschicht der Eiche vorkommen.

Nach Abzug der Cellulose, der Asche und der in Alkohol slichen Substanzen, wurden in 100 Theilen der Korkschicht r Kartoffel gefunden:

62,3	Kohlenstoff
7,15	Wasserstoff
27,57	Sauerstoff
3,03	Stickstoff.

Mit Salpetersäure gaben 100 Theile 6,2 Theile einer in lkohol löslichen fettigen Säure.

Kork von der Korkeiche, sorgfältig durch Ausschneiden on der ihn quer durchziehenden braunen Substanz getrennt, gab 100 Theilen:

65,73	Kohlenstoff
8,33	Wasserstoff
24,54	Sauerstoff
1,50	Stickstoff.

Eine andere Menge von demselben Stücke und mit Salpetersäure auf die angeführte Weise behandelt gab 39,67 p. C. einer ttigen Säure und 2,55 p. C. Cellulose. Durch Alkohol wurden us 100 Theilen desselben Korks 1,15 Theile einer in Alkoho ehr schwer löslichen und 5,4 einer in Alkohol leicht löslichen ettigen Substanz ausgezogen. Zur Analyse wurde der Kork hne weitere vorhergehende Behandlung und vollkommen ent-

wässert angewendet. Mit dieser Zusammensetzung stimmt die der Cuticula von Agave americana, die **Mulder** untersucht hat, nahe überein, so wie die des Korks von **Döpping**.

Die Wucherung der Korkzellen ist eine häufige Erscheinung; bei Cornus alba und bei den meisten Bäumen beobachtet man sie an jüngeren Zweigen, entweder bemerkt man eine blosse Ausbauchung der Rinde oder die Wucherung nimmt auch so zu, dass ein Zerspringen der obersten Zellschichten stattfindet, wodurch, da die Wucherung nur bei wenigen Pflanzen sich weiter fortsetzt, die Lenticellen gebildet werden. Bei der Korkrüster ist diese Wucherung besonders an den unteren Zweigen, welche von feuchter Luft umgeben sind, stärker, so dass an diesen eine starke Korkbildung stattfindet, die aber nicht wie bei der Korkeiche eine zusammenhängende Schicht bildet. Ganz dieselbe Wucherung kommt bei der Kartoffel vor; die Knolle ist das Ende eines unterirdischen Zweiges, welches sich verdickt hat; der Zweig selbst hat in der Regel nur eine Schicht von Korkzellen, die Knolle selbst fünf und sechs solcher Schichten, oft noch mehrere. Sowohl am Zweig, als besonders an der Knolle bemerkt man schon, wenn beide noch ganz jung sind, kleine Anschwellungen; ein Querschnitt, durch diese geführt, zeigt, dass sie durch eine Vermehrung von Korkzellen entstanden sind, mit Jod gefärbt, werden sie nicht durch Schwefelsäure blau, auch werden sie nicht davon verändert, während die benachbarten Zellen, die aus Cellulose bestehen, sogleich gelöst werden; bei einer weiteren Entwicklung der Knolle nimmt die Anzahl der Zellen an diesen Stellen rasch zu und in viel grösserem Verhältniss als die der übrigen Zellen, so dass die äusseren von einander getrennt werden; bei den angewachsenen Knollen sind auf diese Weise tiefe Höhlungen, die Pocken, entstanden, welche zwar mit Korkzellen ausgekleidet sind, die aber nicht dicht zusammenhängen, so dass die Feuchtigkeit des Bodens zu den tieferliegenden Stärkezellen unverändert dringen kann. Von diesen Stellen geht ein Zersetzungsprocess aus, wodurch der Landwirth, wenn er sie den Winter hindurch aufbewahrt, oft die Hälfte vom Werthe seiner Kartoffelärndte verliert.

Die Korkschicht lässt sehr schwer Wasser durch; sie schützt die Pflanze auf diese Weise nicht allein gegen Flüssigkeiten, *die in sie* von Aussen eindringen könnten, sondern verhindert

auch ihr Austrocknen. Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche können Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie im Mindesten welk werden, sie verlieren nur höchst unbedeutend an Gewicht. Der Verf. hat in einem Trockenofen bei einer Temperatur von etwas über 30° Monate lang Kartoffeln liegen lassen. Unverletzte Kartoffeln verloren ungefähr 3 p. C. an Gewicht, pockige fast das Doppelte; Kartoffeln, in der Mitte durchschnitten, schrumpften in wenig Tagen zusammen, und in Scheiben geschnitten, trockneten sie in derselben Zeit fast ganz aus. Schon unter 100° C. giebt der Kork der Eiche im Trockenapparat alles Wasser ab, und wie wenig er Wasser und Flüssigkeit durchlässt, zeigt am Besten seine Anwendung im gewöhnlichen Leben zum Verschliessen der mit Flüssigkeiten gefüllten Flaschen.

Es verhindert eine Schicht aus Korksubstanz sogar das Benetzen; mit Jod und Schwefelsäure kann man sich leicht überzeigen, dass die zartesten Pflanzenhaare mit einer dünnen Schicht von Korksubstanz (Cuticula) überzogen sind. Frische Baumwolle netzt sich schwer mit Wasser; nimmt man mit etwas Chlor oder einem andern oxydirenden Mittel die Korkschicht weg, so tränkt sich die Baumwolle so leicht mit Wasser, wie andere Substanzen, die nur aus Cellulose bestehen. Vor der Behandlung mit Chlor ist die Baumwolle fast gar nicht mit Beitzen zu imprägniren; ungebleichtes Zeug wird nur fleckenweise gefärbt, vielleicht nur zwischen den Fasern (Haaren), während, wie man sich bei Querschnitten unter dem Mikroskop leicht überzeugen kann, die Baumwollfaser bis in ihre Mitte gefärbt ist, wenn sie vorher gebleicht worden.

Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass ein und dieselbe Zelle Cellulose und Korksubstanz mit den sie begleitenden fetten Körpern absondere und, wenn die Cellulose resorbirt worden, nur Korksubstanz zurückbleibe, dass ferner die Korksubstanz den äussersten Theil der Zellwand bilde und die Zellen mit einander verbinde (verkitte), so wie die Wandungen der Korkzellen auch schon so dicht und eng an einander liegen und mit einander so innig vereinigt sind, dass man die Wandung, die jeder Zelle zugehört, nicht unterscheiden kann. Hierin mag auch der Grund zu suchen sein, weswegen man durch oxydirende Substanzen die Zellen des Holzes, des Steines der Steinfrüchte u. s. w. so leicht von einander trennen kann,

[illegible] Sauerstoffsäure. besonders wenn man [illegible] etwas chlorsaures Kali zusetzt, [illegible].

[illegible] diesem Sommer im Stande sein [illegible] nur angedeutet, gründlicher zu [illegible] die Bildung und Zusammensetzung des [illegible] und der [illegible] Brenzölbildungen den Zusammenhang zwischen diesen und den Zersetzungsprodukten der [illegible].

XXVI.

Ueber das Aequivalent des Wolframmetalles.

Von

Dr. R. Schneider,

Assistenten am chem. Univers.-Laboratorium zu Halle.

Das Aequivalent des Wolframs ist bis jetzt nur einmal und zwar von Berzelius bestimmt worden. Derselbe reducirte Wolframsäure unter heftigem Glühen im Wasserstoffstrome und erhielt dabei aus 899 Theilen Wolframsäure 716 Theile metallischen Wolframs, oder aus 100 Theilen Wolframsäure, 79,644 Theile Wolfram. Hieraus folgt für das Aequivalent des Wolframs die Zahl 1173,7. — 676 Theile Wolfram aber, zu Säure verbrannt, gaben ihm 846 Theile Wolframsäure; hieraus ergab sich in 100 Theilen Wolframsäure ein Gehalt von 79,905 Theilen Wolfram und folglich für das Aequivalent des letzteren die Zahl 1192,9. Die Mittelzahl aus beiden gefundenen Werthen ist 1183,3. Anstatt dieser Zahl findet sich in Berzelius Lehrbuch, 5te Aufl. III, 1209, wohl in Folge eines Druckfehlers, die Zahl 1188,3 angegeben. Es scheint mir um so nöthiger auf diesen Fehler aufmerksam zu machen, als derselbe, ohne bemerkt worden zu sein, bereits in andere chemische Werke*)

*) *Cours de chimie p. Regnault T. III, p. 259.*

übergegangen ist. Es muss also die Zahl 1183,3 als die für das Aequivalent des Wolframs bisher eigentlich gültige betrachtet werden.

Ich habe mich bei der Bestimmung des Wolframäquivalents im Wesentlichen derselben Methode bedient, welche schon Berzelius befolgte, d. h. ich bin davon ausgegangen, dass glühende Wolframsäure sich im Wasserstoffstrome vollständig zu Metall reduciren und das reducirte Metall sich durch Glühen unter Luftzutritt wiederum vollständig in Säure verwandeln lasse. — Es kam also zunächst darauf an, eine chemisch reine Wolframsäure zu bereiten. Die Darstellung dieser Säure ist mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verbunden und von den Chemikern auf die verschiedenste Weise versucht worden. Ich unterlasse es, alle vorgeschlagenen Methoden hier aufzuführen; im Allgemeinen ist zu bemerken, dass dabei von einer Zersetzung des Minerals (worunter als das verbreitetste hier zunächst der natürliche Wolfram zu verstehen ist) entweder durch Salze fixer Alkalien oder durch starke Mineralsäuren ausgegangen wird. Von allen diesen Methoden habe ich für meinen besonderen Zweck diejenigen ausschliessen zu müssen geglaubt, bei denen Salze fixer Alkalien, überhaupt feuerbeständige Substanzen zur Anwendung kommen. Die Gründe, die mich dabei geleitet haben, bedürfen wohl kaum der Erwähnung. Gerade die fixen Alkalien sind es, welche dem Chemiker nur gar zu oft als lästige Begleiter seiner vermeintlich reinen Präparate begegnen. So darf es z. B. als eine Thatsache angesehen werden, dass es, wenn nicht überhaupt unmöglich, so doch mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist, aus Niederschlägen von Silber- Kupfer- und Nickeloxyd die letzten Spuren des Alkalis vollständig auszuwaschen, welches zur Erzeugung jener angewendet wurde. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Wolframsäure. Nach den gemeinsamen Erfahrungen verschiedener Chemiker ist es fast unmöglich, eine aus kalischer Lösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagene Wolframsäure durch Waschen von dem Alkali sowohl, in welchem sie zuvor gelöst war, als auch von der Säure, durch welche sie niedergeschlagen wurde, vollständig zu befreien. Was hier von einzelnen Stoffen gesagt wurde, lässt sich vielleicht mit demselben Rechte von vielen anderen behaupten. Nach einer Ansicht meines verehrten Lehrers

des Herrn Professor Marchand, ist es überhaupt so gut unmöglich, Niederschläge im Zustande völliger Reinheit zu e ten. Solch ein Bekenntniss klingt freilich etwas ohnmäc aber im Grunde spricht es ja doch nichts Anderes aus, als wir tagtäglich uns zu bekennen Gelegenheit haben: dass unsere Operationen und Beobachtungen mit unvermeidli Fehlern behaftet sind. —

Ich schreite zur Beschreibung der Methode, deren ich zur Darstellung der Wolframsäure bedient habe. Als rohes terial habe ich einen Wolfram von Zinnwald angewendet, sen Analyse in einer früheren Arbeit mitgetheilt wurde. selbe wurde durch Reiben in ein möglichst feines Pulver wandelt und mit Chlorwasserstoffsäure, welcher etwas Salp säure zugesetzt worden war, im Kolben anhaltend gekocht. N dem die concentrirten Lösungen von Eisen- und Mangan mehrere Male unter jedesmaliger Erneuerung der Säure al gossen waren und der Rückstand eine ziemlich reine citro gelbe Farbe angenommen hatte, wurde filtrirt und die Wolfr säure mit warmem Wasser ausgewaschen. Ich muss indess merken, dass ich das Auswaschen nicht so lange fortgesetzt h bis die ablaufende Flüssigkeit sich frei von den Metallox zeigte; ich setzte dabei voraus, dass dieselben bei der nac rigen Behandlung der Wolframsäure mit Ammoniak ungelöst rückbleiben und so von dieser vollständig abgeschieden we würden. Es hat sich diese Voraussetzung als eine falsche gewiesen. Als nämlich die Wolframsäure mit verdünntem A ammoniak übergossen wurde, löste sich dieselbe nicht volls dig darin auf und zwar wurde ausser dem unzersetzten T des Minerals eine beträchtliche Menge eines gelblichgrauen derschlages abgeschieden, der selbst beim Erwärmen mit A ammoniakflüssigkeit nicht sichtbar verändert wurde. Die diesem Niederschlage (den ich der Kürze wegen mit *A* bez nen will) abfiltrirte Flüssigkeit war nicht farblos, sondern zeigte einen deutlichen Strich ins Gelbliche; wurde ein kl Theil derselben zur Trockne verdampft und der Rückstand verdünnter Aetzkalilösung erwärmt, so blieben braune Flo ungelöst zurück, in denen sich ein Gehalt an Eisen- und ganoxyd nachweisen liess. Es zeigte sich also der merkwü *Fall*, dass in eine Lösung, die einen bedeutenden Uebersc

n Ammoniak enthielt, Oxyde übergegangen waren, welche für sich in Ammoniak gänzlich unauflöslich sind; da ich aber das Mineral durch Königswasser zersetzt hatte, so konnten nur Eisen- und Manganoxyd gebildet worden sein.

Den Grund dieser augenfälligen Anomalie zu erforschen, untersuchte ich den Niederschlag *A*. Ein Theil desselben wurde anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, (wobei dieses stets trübe durchs Filter ging), dann mit heisser Aetzkalilösung behandelt. Er löste sich unter Ammoniakentwickelung zum grössten Theil darin auf; der ungelöste Rückstand bestand aus Eisen- und Manganoxyd, in der kalischen Lösung aber bewirkte Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen Niederschlag von Wolframsäurehydrat. Aus diesem Verhalten glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Niederschlag *A* als eine eigenthümliche Verbindung der Wolframsäure mit Ammoniak und den Oxyden des Eisens und Mangans zu betrachten sei, welche, da sie in verdünntem Ammoniak nicht unlöslich ist, Eisen- und Manganoxyd in die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure überzuführen vermag. Wird aus dieser Lösung vermittelst einer stärkeren Mineralsäure die Wolframsäure niedergeschlagen, so fällt auch diese mit jenen Metalloxyden verunreinigt aus und kann durch Waschen mit saurem Wasser nicht völlig davon befreit werden. Soviel mir bekannt, ist die Eigenschaft der Wolframsäure, derartige Verbindungen einzugehen, bis jetzt noch nicht bemerkt worden. Indess hat Bucholz*) Beobachtungen gemacht, die hier erwähnt zu werden verdienen. Es erhielt derselbe, als er sogenannte „scheelsche Scheelsäure" (eine mit Kali und Chlorwasserstoffsäure verunreinigte Wolframsäure) mit Ammoniak behandelte, eine beträchtliche Menge einer eigenthümlichen Quadrupelverbindung von Wolframsäure, Kali, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure", welche in die Lösung des wolframsauren Ammoniaks überging und während der Verdampfung als ein schwerlösliches Salz abgeschieden wurde. — Auch Laurent**) scheint Aehnliches beobachtet zu haben. Beim Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Wolframsäure erhielt er eine Mutterlauge, aus welcher sich eine syrupartige braune Schicht

*) Schweigger's Journal, III, 1 u. f.

**) Dies. Journ. XLII, 126.

absetzte, die zu einer nicht krystallinischen Masse eintrock
Von dieser Masse sagt er: „sie scheint aus einem Doppel
des Ammoniaks und des Eisens zu bestehen."

Die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure, bei g
der Wärme zur Krystallisation verdampft, lieferte ein Salz,
ches sich durch seine Krystallform als zweifach wolframs
Ammoniak zu erkennen gab. Der Versuch, dieses Salz
wiederholtes Umkrystallisiren von den darin enthaltenen O
des Eisens und Mangans gänzlich zu befreien, ist mir nich
lungen, obgleich ich die Operation 5—6 mal wiederholt
und die letzten Krystallanschüsse von rein weisser Farbe
ten wurden. Ich will hiermit keineswegs behaupten, dass
haupt auf diese Weise kein chemisch reines wolframsaures
moniak erhalten werden könne; es wird diess wahrsche
möglich sein, wenn man die Vorsicht gebraucht, die aus
Mineral anfänglich abgeschiedene Wolframsäure vor der Be
lung mit Ammoniak, so lange mit angesäuertem Wasser a
waschen, als dieses noch Eisenoxyd daraus aufnimmt.

Ebenso führte der Versuch, die aus der Lösung des
framsauren Ammoniaks durch Chlorwasserstoffsäure gefällte
framsäure durch Behandeln mit Schwefelammonium vom I
und Manganoxyde zu befreien, nicht zum gewünschten Ziel
zeigte sich, dass eine concentrirte Lösung von Schwefelwol
Schwefelammonium, vorzüglich beim Erwärmen, Schwefe
und Schwefelmangan in kleiner Menge aufzunehmen verma
eine Erscheinung, die meines Wissens bisher noch nicht
achtet worden ist. Dass Schwefelwolfram mit Schwefeleisen
Schwefelmangan Verbindungen eingeht, welche zum The
Wasser löslich sind, hat Berzelius in seiner grösseren
„über Schwefelsalze*) bereits angegeben; dass jene Verbi
dungen aber durch Schwefelammonium nicht vollständig ze
werden, dass vielmehr Eisen in eine Lösung von Schwefe
fram in überschüssigem Schwefelammonium überzugehen ve
dürfte als ein neuer Beitrag zur Kenntniss der Wolframve
dungen zu betrachten sein. — Es scheint dieses Verhalte
wissermassen ein Analogon zu bilden zu jenem oben erwäl
wo wir Eisen- und Manganoxyd in eine Lösung der Wol

*) Poggendorff's Annalen, VIII, 268 u. f.

säure in überschüssigem Ammoniak eintreten sahen, nur dass es sich hier anstatt der Oxyde um Schwefelverbindungen handelt.

Ich versuchte endlich die Darstellung einer reinen Wolframsäure nach einer Methode, die sich zwar durch ihre Umständlichkeit und Langwierigkeit wenig empfahl, aber doch endlich zum gewünschten Ziele führte. Die aus der Lösung des Ammoniumsulfowolframiats abgeschiedene Wolframsäure wurde im Kolben anhaltend mit Königswasser gekocht, der Inhalt des Kolbens darauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Wolframsäure so lange mit angesäuertem Wasser ausgewaschen, als dieses noch Eisenoxyd aufnahm; darauf wurde sie vom Filter genommen und unter Erwärmen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit behandelt, wobei ein geringer bläulichgrauer Rückstand blieb, welcher abfiltrirt wurde. Die farblose Lösung wurde mit einem Überschuss an Chlorwasserstoffsäure versetzt und die gefällte Wolframsäure auf die eben beschriebene Weise mit Königswasser und Ammoniak behandelt. Nachdem diese Operation noch ein Mal wiederholt worden war, wurde endlich eine Wolframsäure erhalten, in welcher sich kein Eisenoxyd*) mehr entdecken liess: eine Probe derselben, mit chemisch reiner Kalilösung erhitzt, gab eine vollkommen klare farblose Lösung, aus welcher selbst nach tagelangem Stehen nicht eine Spur eines braunen flockigen Niederschlages, (von Eisenoxyd) abgesetzt wurde, der sich bei allen früheren Proben gezeigt hatte. Auch liess sich in dem letzten Waschwasser selbst durch die empfindlichsten Reagentien kein Gehalt an Eisenoxyd mehr nachweisen. — Die so erhaltene Säure wurde getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und im Porcellantiegel heftig geglüht. Beim Erwärmen zeigte sie eine intensiv citronengelbe Farbe, die beim Erkalten ein Wenig erblasste und zugleich einen leisen Stich ins Grünliche bekam. — Etwaige Vermuthungen auf andere metallische Verunreinigungen dieser Säure als die durch Eisen und Mangan, konnten nur auf solche Substanzen gerichtet sein, deren natürliches Vorkommen mit dem des Wolframs verschwi-

*) Auf Mangan habe ich nicht geprüft, weil ich da, wo Eisen nicht mehr nachzuweisen war, von der Abwesenheit des Mangans überzeugt sein konnte.

stert zu sein pflegt und welche zugleich in ihrem chemisc Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit diesem zeigen. Als s che dürften hier vorzüglich in Betracht kommen: Zinn, Mol dän und die Mitglieder der sogenannten Tantalgruppe. Es g indess aus der Methode, deren ich mich zur Darstellung Wolframsäure bedient habe, hervor, dass von den genann Stoffen keiner in diese übergegangen sein kann. — Zinn nic weil es in Königswasser auflöslich ist; ebensowenig Tantal u dessen Verwandte, weil die Säuren derselben in Schwefelam nium unlöslich sind; Molybdän endlich nicht, weil die Mol dänsäure in heftiger Glühhitze flüchtig ist. —

Ich darf also annehmen, zu folgenden Versuchen eine W framsäure von grosser Reinheit angewendet zu haben.

A. Reduktionsversuche.

Versuch I.

1,7695 Grm. frisch geglühte und im trocknen Luftstro erkaltete Wolframsäure wurde in einer gewöhnlichen Reduktio röhre, welcher eine mit Magnesia ausgefütterte eiserne Ri als Unterlage diente, über einer Verbrennungslampe (wie sie organischen Analysen angewendet zu werden pflegt) in ein Strome von Wasserstoffgas heftig geglüht. Der Wasser wurde in diesem wie in allen folgenden Versuchen aus der E bindungsflasche zuerst durch 2 Flaschen, in welchen eine k sche Lösung von Bleioxyd enthalten war, dann durch Schwefelsäureflasche und endlich durch ein U förmig geboge Kalirohr geleitet, bevor er in die Reduktionsröhre eintrat.

Die Reduktion ging nur langsam und schwierig von Sta vorzüglich, wie es schien von dem Punkte an, wo dieselbe zur Bildung des braunen Wolframoxydes vorgeschritten war. sich (nach 6stündigem anhaltenden Glühen) an der Spitze Reduktionsröhre kein Wasser mehr zu verdichten schien, v drängte ich den Wasserstoff durch trockne Luft, und schritt Wägung. Der Inhalt der Röhre, der ein schwarzgraues gl loses Pulver darstellte, wog 1,410 Grm. die Gewichtsabnal betrug also 0,3595 Grm. Als darauf das Glühen im Was stoffstrome fortgesetzt wurde, sprang die Röhre. Es kann türlich das Resultat dieses Versuches nicht als ein gültiges

[illegible]tet werden. Derselbe zeigte übrigens, dass die völlige Re[illegible]tion der Wolframsäure durch die Hitze, welche eine Wein[illegible]flamme zu geben vermag, nur sehr schwierig zu bewir[illegible] sei.

Versuch II.

6,348 Grm. Wolframsäure wurden wie in Versuch I. der [illegible]wirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt. Da dieselben in[illegible] nach 9stündigem anhaltendem Rothglühen nicht mehr als [illegible],605 Grm. (also kaum die Hälfte ihres Sauerstoffs) an Gewicht [illegible]rloren hatten, so unterliess ich es, die Reduktion auf diese [illegible]eise weiter fortzusetzen. Der Versuch zeigte, dass es kaum [illegible]öglich sei, grössere Mengen Wolframsäure bei der Temperatur [illegible]ner Weingeistflamme vollständig zu reduciren. Berzelius [illegible]heint, da er angiebt, die Reduktion über der Spirituslampe [illegible]sgeführt zu haben, nur eine verhältnissmässig unbedeutende [illegible]enge Wolframsäure zum Versuche angewendet zu haben.

Ich entschloss mich desshalb, die Reduktion über Kohlen[illegible]uer zu versuchen. Um aber dabei die Reduktionsröhre mög[illegible]hst geschützt zu halten, legte ich dieselbe zwischen zwei ei[illegible]rne Rinnen, von denen die obere mit ihrem Rande über die [illegible]tere hinweggriff, wie beigezeichneter Querschnitt es [illegible]rdeutlicht. Die untere Rinne wurde stark mit Magne[illegible]a ausgefüttert, die obere damit ausgerieben, um dem [illegible]rabfallen von Eisentheilchen während des Glühens vorzubeu[illegible]n. Die Anwendung dieser Rinnen hat sich bei allen folgen[illegible]en Versuchen ausgezeichnet bewährt.

Versuch III.

2,617 Grm. Wolframsäure wurden in einem kleinen (Lie[illegible]ig'schen) Verbrennungsofen bei heller Rothglühhitze der Ein[illegible]irkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Die Reduktion ging ziem[illegible]ch leicht von Statten und war nach 3 Stunden beendigt. Das [illegible]ewicht des metallischen Rückstandes betrug 2,072 Grm. = [illegible]9,175 p. C. Wolfram. — Es zeigte sich während dieses Ver[illegible]uches am vorderen Ende der Reduktionsröhre ein weissliches [illegible]ublimat, welches sich durch die Flamme einer gewöhnlichen [illegible]Weingeistlampe leicht vertreiben liess. Es ist nicht unwahr[illegible]cheinlich, dass dasselbe ein basisches Chlorwolfram gewesen

sei, welches von der Wolframsäure selbst beim Glühen hartnäckig zurückgehalten wurde; wenigstens liess sich in dem während der Reduktion aufgefangenem Wasser eine Spur von Chlor (jedoch nicht mit Deutlichkeit Wolfram) nachweisen. Obgleich das Gewicht dieses Sublimates nur sehr unbedeutend gewesen sein kann; so dürfte sich doch aus dem Auftreten desselben erklären, weshalb dieser Versuch einen bedeutend niedrigeren Wolframgehalt in der Wolframsäure ergab, als die beiden folgenden, zu denen eine Wolframsäure verwendet wurde, die kurz zuvor vor dem Gebläse stark ausgeglüht worden war.

Versuch IV.

4,4595 Grm. Wolframsäure gaben 3,538 Grm. oder 79,3[illegible] p. C. Wolfram. Die Reducktion war nach fünfstündigem Glühen beendigt.

Versuch V.

5,683 Grm. Wolframsäure gaben 4,504 Grm. = 79,25[illegible] p. C. Wolfram.

Zwar zeigte sich auch noch bei diesen beiden Versuchen jenes weisse Sublimat, jedoch nur in sehr unbedeutender und bei Weitem geringerer Menge als im Versuche III. — Um den dadurch möglicherweise herbeigeführten Fehler zu vermeiden, wurden ungefähr 15 Grm. Wolframsäure reducirt, das Metall durch Glühen bei Luftzutritt vollständig zu Säure verbrannt und mit dieser folgende Reduktionsversuche angestellt.

Versuch VI.

2,673 Grm. Wolframsäure hinterliessen nach vollendeter Reduktion 2,120 Grm. = 79,312 p. C. Wolfram.

Versuch VII.

5,021 Grm. Wolframsäure gaben 3,983 Grm. = 79,326 p. C. Wolfram.

Versuch VIII.

6,339 Grm. Wolframsäure gaben 5,030 Grm. = 79,350 p. C. Wolfram.

Bei keinem dieser drei letzten Versuche zeigte sich jenes

erwähnte Sublimat; dennoch weichen die Resultate dersel- im Durchschnitt wenig von denen der Versuche IV und V , zum Beweise, dass das Gewicht des bei diesen letzteren bachteten Sublimates nur höchst unbedeutend gewesen sein n.

Mit dem bei den einzelnen Reduktionsversuchen gewonne- n Metalle habe ich ausserdem einige Oxydationsversuche in gender Weise angestellt. Das Metall wurde, nachdem es noch- als im Wasserstoffstrome erhitzt und vollständig erkaltet war, Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luft- ge anfangs vorsichtig erwärmt und die Hitze allmählich bis zum hwachen Glühen gesteigert. Das durch Reduktion im Wasser- ffstrome dargestellte Wolframmetall kann durch Glühen an r Luft vollständig zu Säure oxydirt werden; es verglimmt da- i lebhaft und nimmt an Volumen bedeutend zu, ohne, wenn Hitze vorsichtig gesteigert wird, im Mindesten zu stäuben. Man ss indess, soll die Oxydation vollständig bewirkt werden, das hitzen ziemlich lange fortsetzen, weil die anfänglich gebildete olframsäure kleine Mengen unveränderten Metalles einschliesst d dieselben der oxydirenden Einwirkung der Luft entzieht. rch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure kann man die Oxy- tion zwar beschleunigen, muss sich aber doch durch wieder- tes Erhitzen und Wägen überzeugen, ob alles Metall in Säure rwandelt ist. Keinen der folgenden Oxydationsversuche habe h für beendigt angesehen, bevor nicht drei aufeinander fol- nde Wägungen dasselbe Resultat ergeben hatten.

Versuch I.

3,830 Grm. Wolfram gaben 4,828 Grm. Wolframsäure, wo- aus sich für den procentischen Gehalt der Wolframsäure an etall die Zahl 79,329 ergiebt.

Versuch II.

1,8915 Grm. Wolfram gaben 2,3845 Grm. Wolframsäure, also enthält diese 79,324 p. C. Metall.

Versuch III.

3,715 Grm. Wolfram gaben 4,6875 Grm. Wolframsäure = 79,328 p. C. jenes *in dieser.*

[illegible] bemerken, d[illegible] [illegible] ein Geringes zu h[illegible] [illegible] ist, dass das Me[illegible] [illegible] natürlich nicht [illegible] [illegible]

[illegible] es bei allen, sow[illegible] [illegible] habe, die [illegible] [illegible] Raum zu [illegible] [illegible] Fehler kann indess, [illegible] [illegible] die Wolframsäure einen so hoh[illegible] [illegible] unbedeutend sein u[illegible] [illegible] als verschwindend betrac[illegible] [illegible]

[illegible] aus den gefundenen Zahl[illegible] [illegible] Wolframs zu berechnen.

[illegible] V, [illegible] VII und VIII (den Ve[illegible] [illegible] I [illegible] Gründen hier unberüc[illegible] [illegible]

[illegible]	[illegible] Wolframsäure	79.336	Theile	Wolfra[m]
[illegible]		79.354	"	"
[illegible]		79.312	"	"
[illegible]		79.326	"	"
[illegible]		79.350	"	"
	[illegible] im Mittel	79.316	"	"

[illegible] nach der Proportion

$$[illegible] : 79.336 = x + 300 : x$$

[illegible] des Wolframs = 1150,39.

[illegible] ergaben:

[illegible]	[illegible] Wolframsäure	79.329	Theile	Wolfram
I.		79.324	"	"
II.		79.328	"	"
	also im Mittel	79.327	"	"

Hieraus folgt [illegible]

$$[illegible] : 79.327 = x + 300 : x$$

das Aequivalent des Wolframs = 1151,17.

Das Mittel aus beiden gefundenen Werthen ist 1150,78 *).

Weit entfernt behaupten zu wollen, dass diese Zahl den ab-lut richtigen Werth für das Aequivalent des Wolframs aus-ücke, glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass dieselbe, sie auf eine grössere Anzahl von Versuchen gegründet ist, r Wahrheit näher liege als die bisher gültige. Berzelius t zur Bestimmung dieser nur zwei Versuche, einen Oxydations-d einen Reduktionsversuch ausgeführt, deren Ergebnisse um Ganze von einander abweichen, — eine jedenfalls zu grosse fferenz, als dass auf die Mittelzahl besonderes Gewicht gelegt rden könnte.

Abgesehen hiervon scheint mir ein anderer Umstand für e von mir gefundene Zahl ziemlich günstig zu sprechen. Es : bekannt, dass zwischen dem Wolfram und dem Molybdän eine osse Aehnlichkeit des chemischen und physikalischen Verhal-ns stattfindet, wie das z. B. aus der Constitution und Krystall-rm ihrer Salze deutlich hervorgeht.

Dabei zeigt sich zwischen den specifischen Gewichten Bei-r ein wesentlicher Unterschied und zwar so, dass das des olframs (im Durchschnitt 17,4) fast gerade noch einmal so ross ist, als das des Molybdäns (8,6 nach Buchholz). Diese edeutende Verschiedenheit schien bei der sonstigen grossen ebereinstimmung darauf hinzudeuten, dass die Atomvolume eider Metalle einander gleich seien, was wiederum voraussetzt, ass, wie das specifische Gewicht, so auch das Aequivalent des Volframs noch einmal so gross sei als das des Molybdäns.

Nun ist vor 3 Jahren von Svanberg und Struve**) das equivalent des Molybdäns mit grosser Sorgfalt erforscht und zu 75,829 bestimmt worden; es beträgt aber diese Zahl nahezu

---

*) In Folge eines kleinen Versehens ist in meiner früheren Arbeit über die chemische Constitution des Wolframminerals" für das Aequi-alent des Wolframs die Zahl 1150,6 angegeben und bei Berechnung er dort aufgeführten Analysen zu Grunde gelegt worden. Inzwischen at sich bei wiederholter Berechnung vorstehender Versuche die Zahl 150,78 ergeben. Der Unterschied zwischen beiden ist jedenfalls viel u gering, als dass dadurch in den Zahlenangaben meiner früheren Ar-eit eine wesentliche Aenderung herbeigeführt werden könnte.

**) Dies. Journ. *XLIV, 257.*

die Hälfte (575,39) von jener, welche ich für das Aequivalent des Wolframs gefunden habe.

Und so erlaube ich mir denn schliesslich für das Aequivalent des Wolframs die Zahl 1150,78 vorzuschlagen. Danach wird die procentische Zusammensetzung der Wolframsäure:

W = 79,321
O = 20,679

und die des Wolframoxydes (WO_2):

W = 85,193
O = 14,807.

XXVII.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Tantalerze.

Von

R. Hermann.

1) *Ueber die Zusammensetzung des Tantalits und Columbits, so wie über eine Methode die verschiedenen Oxyde des Eisens und Cers in ihren in Säuren unlöslichen Verbindungen mit tantalähnlichen Substanzen zu bestimmen.*

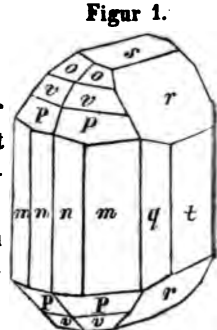
Bisher nahm man an, dass der Tantalit dieselbe stöchiometrische Constitution besitze, als der Columbit und dass diese Mineralien nach den Formeln:

$$\dot{R}_2\ddot{T}a_3 \text{ und}$$

$$\dot{R}_2\begin{cases}\ddot{N}b_3\\ \ddot{P}p_3\end{cases}$$

zusammengesetzt wären.

Figur 1.



Mit dieser Annahme stimmt aber der Umstand nicht wohl überein, dass Tantalit und Columbit wesentlich verschiedene Krystallformen besitzen.

Nach Herrn v. Nordenskiöld haben die Tantalite von Kimito und Tamela folgende Formen (Tantalit von Kimito):

*Krystall*system ein- und einaxig.

Oktaëder.

$P = (a : b : c) = 126^\circ\ 0', 112^\circ\ 30', 91^\circ\ 42',$
$v = (a : b : \frac{2}{3}c) = 134^\circ\ 38', 89^\circ\ 52', 107^\circ\ 27',$
$o = (a : b : \frac{1}{2}c) = 141^\circ\ 48', 73^\circ\ 37', 119^\circ\ 45'.$

Vertikale Prismen.

$q = (a : \frac{1}{3}b : \infty\ c) = 54^\circ\ 10',$
$m = (a : b : \infty\ c) = 113^\circ\ 48',$
$n = (a : 6b : \infty\ c) = 122^\circ\ 54'.$

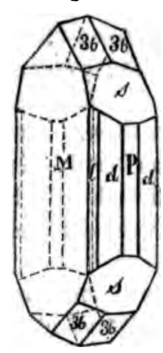
Längs-Prisma $r\ (\infty\ a : 4b : 9c) = 122^\circ\ 54'.$

Basis s.

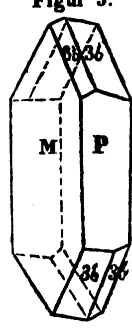
Längsfläche t.

Bei den Columbiten dagegen sind folgende Formen beobachtet worden (Columbit vom Ilmengebirge):

Figur 2.



Figur 3.



Krystallsystem ein- und einaxig.

Oktaëder.

$\frac{1}{3}b = (a : \frac{1}{3}b : c) = 62^\circ\ 16', 160^\circ\ 29', 121^\circ\ 38',$
$a = (a : b : c) = 117^\circ\ 58', 102^\circ\ 58', 107^\circ\ 56',$
$2b = (a : 2b : c) = 126^\circ\ 42', 80^\circ\ 24', 124^\circ\ 41',$
$3b = (a : 3b : c) = 150^\circ\ 17', 86^\circ\ 52', 100^\circ\ 49'.$

Vertikale Prismen.

$d = (a : \frac{1}{3}b : \infty\ c) = 43^\circ\ 48',$
$f = (a : b : \infty\ c) = 100^\circ\ 16' - 100^\circ\ 40',$
$g = (a : 1\frac{2}{3}b : \infty\ c) = 126^\circ\ 46',$
$h = (a : 1\frac{3}{4}b : \infty\ c) = 130^\circ\ 32',$
$i = (a : 2b : \infty\ c) = 134^\circ\ 58',$
$k = (a : 3b : \infty\ c) = 151^\circ\ 46'.$

Quer - Prismen.

$m = (a : \infty b : 1\frac{1}{3} c) = 70^\circ\ 50'$,
$n = (a : \infty b : \frac{2}{3} c) = 109^\circ\ 35'$,
$p = (a : \infty b : \frac{1}{3} c) = 141^\circ\ 8'$,
$r = (a : \infty b : \frac{1}{6} c) = 160^\circ$.

Längs - Prismen.

$s = (\infty a : \frac{1}{2} b : c) = 59^\circ\ 20'$,
$t = (\infty a : \frac{3}{4} b : c) = 80^\circ$,
$u = (\infty a : b : c) = 97^\circ\ 27' - 98^\circ\ 14'$,
$v = (\infty a : 1\frac{2}{3} b : c) = 139^\circ\ 6'$.

Basis $T = (\infty a : \infty b : c)$.
Querfläche $M = (a : \infty b : \infty c)$.
Längsfläche $P = (\infty a : b : \infty c)$.

Diese Formen des Tantalits und Columbits lassen sich i
in Uebereinstimmung bringen. Man müsste daher annehı
entweder, dass Tantalsäure und Niob-, Pelop- und Ilmen-S
dimorph wären, oder dass Tantalit und Columbit wesen
verschiedene chemische Constitution besitzen. Mir schien
tere Ansicht die wahrscheinlichere zu sein. Es war d
zu prüfen, ob im Tantalite oder im Columbite, neben den (
dulen von Eisen und Mangan, nicht vielleicht auch die O
dieser Basen vorhanden wären.

Bei der Beantwortung dieser Frage stiess man sogleich
das Hinderniss, dass bisher noch keine Methode bekannt
um die verschiedenen Oxyde der genannten Metalle in i
Verbindungen mit tantalähnlichen Substanzen zu bestim
Jedoch hatte ich bei meinen Untersuchungen der Turmaline
Epidote bereits Gelegenheit solche Bestimmungen bei in Sä
unlöslichen Silicaten auszuführen. Das Verfahren, welches
mals zu ganz brauchbaren Resultaten führte, scheint auch
den Tantalaten anwendbar zu sein. Es bestand nämlich d
die feingeriebenen Mineralien mit ihrer 5fachen Menge wa
freien Boraxes zusammen zu schmelzen, das so erzeugte
Glas unter Abschluss von Luft in Salzsäure zu lösen,
saure salzsaure Lösung mit Kupfer zu kochen und aus
Menge des dabei gelösten Kupfers die Menge der in der Lö
enthaltenen Oxyde von Eisen, Mangan, Cer oder Uran zu
rechnen.

Vor Anwendung dieser Methode waren aber erst folgende Fragen zu beantworten:

1) Können Tantalate mit Borax zusammengeschmolzen werlen, ohne dass dabei eine Aenderung des ursprünglichen Oxyations-Zustandes der in ihnen enthaltenen metallischen Basen ntritt?

2) Wie verhalten sich tantalähnliche Säuren und die sie so iufig begleitende Titansäure in Berührung mit Salzsäure und ıpfer?

Was die erste Frage anbelangt, so war nicht einzusehen, ›shalb sich die Tantalate der verschiedenen Oxyde des sens u. s. w. beim Zusammenschmelzen mit Borax anders rhalten sollten als die Silicate dieser Basen. Bei letzteren be ich aber schon nachgewiesen, dass ihr Gemenge mit wasser›iem Borax, wenn man es in doppelt verschlossenen Platingeln im Muffelofen schmilzt, keine Gewichts-Veränderung erdet, vorausgesetzt, dass in den Mineralien keine flüchtigen standtheile vorhanden waren. Es konnte dabei also auch ine Oxydation oder Reduktion der in diesen Mineralien entltenen metallischen Basen stattgefunden haben, weil in diesen illen merkliche Gewichts-Veränderungen eintreten müssten. ›brigens lässt sich leicht eine Vorrichtung ausdenken, welche nen Luftwechsel in dem Tiegel, in welchem die Schmelzung it Borax vorgenommen wird, vollständig verhindert.

Zu diesem Versuch nehme ich gewöhnlich 20 Gran Mineral ıd 100 Gran wasserfreien Borax. Das zusammengeschmolzene las muss ganz klar sein und keine Spur ungelösten Minerals ehr enthalten. In letzterem Falle muss es unter Zusatz von ›ch mehr Borax umgeschmolzen werden.

Das klare Glas wird fein zerrieben. Hierauf füllt man nen kleinen Glaskolben, der 4 Unzen Wasser fassen kann, r Hälfte mit einem Gemische aus 1 Theil concentrirter Salzure und 2 Theilen Wasser, wirft in dieses Gemisch einige ückchen reinen Kalkspaths und verschliesst die Oeffnung des ›lbens locker mit einem Pfropfen. Die entweichende Kohlenure treibt alle atmosphärische Luft aus dem Kolben. Noch ıe der Kalkspath ganz gelöst ist, setze man das Glaspulver ır Säure und schüttele gut durcheinander. Hierauf fülle man en Kolben bis in seinen engen Hals mit demselben Säure-

3) Pelop- und Ilmensäure verhielten sich beim Kochen nit Salzsäure und Kupfer ganz so wie die Tantalsäure.

4) Niobsäure aus Aeschynit gab mit Borax ein Glas, welhes sich vollständig in Salzsäure löste. Auch beim Kochen lieser Lösung schied sich keine Niobsäure aus. Das Kupfer wurde dabei etwas angegriffen und verlor bei der Anwendung on 20 Gran Niobsäure 0,20 Gran an Gewicht. Ammoniak chlug die gelöste Niobsäure mit rosenrother Farbe nieder. eim Stehen an der Luft wurde dieses Hydrat wieder weiss. ei näherer Untersuchung ergab es sich aber, dass die angeandte Niobsäure etwas Titansäure enthielt, wodurch die Einrkung auf das Kupfer veranlasst worden war. Reine Niobre wird bei Einwirkung von Kupfer und Salzsäure nicht rändert.

5) 20 Gran Titansäure wurde mit 100 Gran trocknem Bo- zusammengeschmolzen. Es entstand ein klares gelbes Glas, lches sich vollständig in verdünnter Salzsäure auflöste. Durch nwirkung des Kupfers nahm die Lösung eine rosenrothe Färng an.

Dabei wurde das Kupfer stark angegriffen. Nach 5 Minuten ng fortgesetztem Kochen, hatte das Kupfer 2,20 Gran an Gecht verloren. Die salzsaure Lösung gab mit Ammoniak einen rpurrothen Niederschlag eines Gemenges aus Titansäuredrat und titansaurem Titanoxyd.

Dieses Verhalten der Titansäure gegen Kupfer, darf bei den rsuchen über die Oxydations-Zustände der metallischen Basen r Tantalerze nicht übersehen werden, da diese Mineralien ufig Titansäure enthalten. In diesen Fällen muss man stets sondere Gegenversuche anstellen, um die Quantität des Kupfers bestimmen, welche durch die Einwirkung der Titansäure gest wurde.

Als Resultat meiner Versuche über die Quantitäten von upfer, welche beim Kochen mit Lösungen verschiedener Tantalrze in Salzsäure gelöst wurden, erhielt ich folgende Zahlen:

Angewandtes Mineral 20 Gran. Borax, wasserfrei, 100 Gran. upfer 50 Gran.

1) *Columbit vom Ilmen-Gebirge.*

Gelöstes Kupfer	0,20	Gran
Für Oxydation	0,05	„
Rest	0,15	„

2) *Columbit von Middletown in Nordamerika.*

Gelöstes Kupfer	0,40	Gran
Für Oxydation	0,05	„
Rest	0,35	„

100 Gran Mineral würden also 1,75 Gran Kupfer gelöst, mithin 4,42 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

3) *Tantalit von Kimito in Finnland.*

Gelöstes Kupfer	0,75	Gran
Für Oxydation	0,05	„
Rest	0,70	„

100 Gran Mineral würden also 3,50 Gran Kupfer gelöst mithin 8,84 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

4) *Aschynit vom Ilmengebirge.*

Gelöstes Kupfer	1,83	Gran
Für Oxydation	0,05	„
Für Titansäure	0,57	„
Rest	1,21	„

100 Gran Aeschynit würden also 6,05 Gran Kupfer gelöst mithin 22,20 Gran Ceroxyd enthalten haben.

Ein Blick auf diese Resultate lehrt, dass die metallischen Basen sich im Columbite im Zustande von Oxydul befinden Denn, obgleich die Quantität des Eisenoxydes im amerikanischen Columbit bis auf 4,42 p. C. steigt, so fällt es doch im ilmenschen Columbit bis auf 1,89 p. C. Der Gehalt des Columbit an Eisenoxyd ist daher nur zufällig.

Dasselbe kann man aber nicht von dem Gehalte des Tantalits an Eisenoxyd sagen. Dieses steigt bis über 8 p. C. und beträgt mehr als die Hälfte aller im Tantalite enthaltenen Basen Man muss daher den Tantalit als ein Doppelsalz betrachten, in dem sowohl einatomige als dreiatomige Basen enthalten sind. Der Tantalit hätte demnach eine ganz verschiedene chemische Constitution wie der Columbit und dieser Umstand erklärt dann auch ganz einfach die verschiedene Form beider Mineralien.

Der Tantalit von Kimito ist bereits früher von Berzelius untersucht worden. Er bestand aus:

Tantalsäure	83,2
Zinnsäure	0,6
Eisenoxydul	7,2
Manganoxydul	7,4
	98,4.

100 Theile Mineral würden also 0,75 Gran Kupfer gelöst, daher 1,89 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

Da aber in diesem Mineral das Aequivalent von 8,84 p. C. Eisenoxyd an dreiatomigen Basen enthalten ist, so gestaltet sich liese Analyse wie folgt:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
'antalsäure	83,20	10,86	10,98	12,52	12
innsäure	0,60	0,12			
isenoxyd	8,00	2,40	2,63	3,0	3
langanoxyd	0,79	0,23			
langanoxydul	6,69	1,50		1,71	2
	99,28.				

Der Tantalit wäre demnach nach der Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{T}a_3 + \overset{\dots}{\bar{R}}\ddot{T}a_3$$

usammengesetzt.

Dagegen bleibt die Zusammensetzung der Columbite ganz nverändert so, wie ich bereits in diesem Journale Bd. XLIII, . 208 angegeben habe. Danach enthielten sie folgende Betandtheile:

1) *Columbit von Middletown in Nordamerika.*

Spec. Gew. 5,80.

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Niobsäure Pelopsäure Ilmensäure	78,22	13,32	13,40	2,93	3
Zinnsäure	0,40	0,08			
Wolframsäure	0,26				
Eisenoxydul	14,06	3,12	4,57	1	1
Manganoxydul	5,63	1,26			
Magnesia	0,49	0,19			
	99,06.				

2) *Columbit vom Ilmengebirge.*

Spec. Gew. 5,43—5,73.

		Sauerstoff.		Angenommene Proportion.
Niobsäure Ilmensäure Pelopsäure (?)	80,47	13,86		3
Eisenoxydul	8,50	1,88	4,62	1
Manganoxydul	6,09	1,36		
Yttererde	2,00	0,39		
Uranoxydul	0,50	0,05		
Magnesia	2,44	0,94		
	100,00.			

[illegible] über die

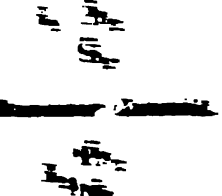
[illegible] H. Rose.

[illegible]

				Verhältniss	Angenommene Proportion
[illegible]					
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3
[illegible]	[illegible]	[illegible]			
[illegible]	[illegible]	[illegible]			
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1
[illegible]	[illegible]	[illegible]			
	[illegible]				

[illegible]:

[illegible]



[illegible]

[illegible] und [illegible]

[illegible] so [illegible] Substanz [illegible] werden, weshalb es nicht [illegible].

[illegible] an zwei Punkten, [illegible] zusammen mit Aeschynit, [illegible] mit Columbit und [illegible] Mineralien, theils in Körnern, theils in [illegible] und häufig mit letzteren [illegible]. Diese Mineralien sind ausgezeichnet durch [illegible] Bruch, während die [illegible] sie nur verwechselt werden [illegible] ins Körnige geneigte Bruchflächen [illegible].

Eines dieser Mineralien wurde zuerst von G. Rose be-

schrieben, der darin vorzugsweise Tantalsäure und Uranoxydul zu finden glaubte und es deshalb Uranotantal nannte.

Später erhielt ich unter dem Namen von Uranotantal ein Mineral, welches zwar alle die von Rose vom Uranotantal angegebenen äusseren Charaktere hatte, in dem sich aber, ausser den von Rose angegebenen Bestandtheilen, noch eine grosse Menge Yttererde vorfand. Da ausserdem die in diesem Mineral enthaltene metallische Säure alle Eigenschaften besass, die von Wöhler der Tantalsäure beigelegt worden waren, und die sonstige Zusammensetzung dieses Minerals mit der des schwedischen Ytterotantalits übereinstimmte, so hielt ich dieses Mineral ebenfalls für Ytterotantalit. — In diese Zeit fällt H. Roses Entdeckung des Niobiums. Durch die Arbeit dieses Chemikers wurde es klar, dass der ächten Tantalsäure andere Eigenschaften zukamen, als Wöhler angegeben hatte und als auch ich bereits bei den metallischen Säuren des sibirischen Ytterotantalits und des Aeschynits bemerkt hatte. Diese Säuren konnten also keine Tantalsäure sein. Bei den sogleich angestellten weiteren Versuchen ergab es sich, dass die Eigenschaften der Säure des Aeschynits im Allgemeinen mit denen übereinstimmten, die Rose der Niobsäure beigelegt hatte, dass aber die Säure im sibirischen Ytterotantalite wesentlich verschieden war, sowohl von der Niobsäure, als auch von der Tantalsäure, dass man sie daher als das Oxyd eines neuen Metalles betrachten müsse, welches ich Ilmenium nannte. Da also der sibirische Ytterotantalit keine Tantalsäure, sondern Ilmensäure enthielt, so gab ich diesem Minerale den Namen Ytteroilmenit.

In Folge der Entdeckung des Ilmeniums machte H. Rose bekannt, dass er im bairischen Columbite neben der Niobsäure, noch die Säure eines anderen neuen Metalles, des Pelopiums, entdeckt habe, für welches er die Priorität in Anspruch nehmen müsse. Zugleich beschrieb Rose die Eigenschaften der Pelopsäure, so weit er sie bis dahin ausgemittelt hatte.

Bald darauf erklärte H. Rose, dass die Ilmensäure nichts weiter sei, als ein Gemenge von Niobsäure und Wolframsäure und dass der Ytteroilmenit identisch sei mit Uranotantal, für welches Mineral er aber, weil es keine Tantalsäure, sondern Niobsäure enthalte, den Namen Samarskit vorschlug.

Rose scheint zu dieser Ansicht besonders durch den
stand bestimmt worden zu sein, dass es, wie ich sogleich w
nachweisen werde, zwei verschiedene Mineralien giebt,
Samarskit und den Ytteroilmenit, die sich so ähnlich sind,
sie durch ihre äusseren Charaktere nicht unterschieden we
können. Rose hatte bisher offenbar blos Samarskit i
Händen, der in der That vorzugsweise Niobsäure en
Uebrigens habe ich Rose's Ansicht über die Natur der Il
säure bereits an einem anderen Orte: „Bemerkungen
H. Roses Urtheil über das Ilmenium", dieses Journ. XLII,
beleuchtet. Ich glaube bewiesen zu haben, dass an eine I
tität von Ilmenium und Niobium gar nicht gedacht we
könne. Weniger klar dagegen sind die Beziehungen zwis
Ilmenium und Pelopium. Die allgemeinen Eigenschaften b
Stoffe haben grosse Aehnlichkeit, doch sind das spec.
und das Atomgewicht der Pelopsäure viel höher, als die
Ilmensäure.

Das spec. Gew. der Pelopsäure schwankt nach Rose
schen 5,49 und 6,72, während das spec. Gew. der Ilmen
4,1 —4,2 beträgt.

Das Atomgewicht von Pelopsäure, die ich aus bairis
Columbite abgeschieden hatte und die ich durch wiederh
Umkrystallisiren der Natronsalze so viel wie möglich von I
säure zu befreien suchte, betrug 1237,5. Das Atomgewich
Ilmensäure dagegen betrug 589,59. Ich habe aber fr
keine Bürgschaft dafür, dass die von mir dargestellte Pelop
ganz rein war.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auch bemerken, das
tantalähnliche Säure des Aeschynits und die aus dem bairis
Columbite abgeschiedene Niobsäure nur in ihren allgem
Eigenschaften übereinstimmen, ausserdem aber manche Vers
denheiten zeigen.

So beträgt das spec. Gew. der Niobsäure aus Columbit
H. Rose 4,56—5,26.

Die Säure des Aeschynits hat ein spec. Gew. von 3,95—

Das Natronsalz der Niobsäure aus Columbit krystallisi
seidenglänzenden Blättern und hat grosse Aehnlichkeit mit
Krystallen des tantalsauren Natrons.

Das Natronsalz der Säure des Aeschynits bildet kleine glasglänzende Blättchen.

Das wasserfreie Natronsalz der Niobsäure des Columbits bestand aus:

Niobsäure	80,16
Natron	19,84
	100,00.

Das Atomgew. der Niobsäure aus Columbit würde hiernach 579,0 betragen.

Das wasserfreie Natronsalz der Säure aus Aeschynit bestand aus:

Säure	78,96
Natron	21,04
	100,00.

Das Atomgewicht der Säure betrug 1451,53.

Das Hydrat der Säure des Aeschynits und ihre Verbindung mit Schwefelsäure lösen sich vollständig und klar in heisser concentrirter Salzsäure.

Dieselben Verbindungen der Säure aus Columbit lösen sich zwar sehr reichlich, aber gewöhnlich nicht vollständig und auch nicht klar in Salzsäure.

Beruhen diese Verschiedenheiten beider Säuren auf einer Verschiedenheit ihrer Natur oder auf fremdartigen Beimengungen? Diese Frage lässt sich noch nicht mit Sicherheit beantworten; wir müssen erst Methoden kennen lernen, um Gemenge verschiedener tantalähnlicher Säuren mit Schärfe trennen zu können. Wenn man aber berücksichtigt, dass das spec. Gew. der Säure aus Columbit viel höher ist, als das der Säure aus Aeschynit; dass ihr Natronsalz grosse Aehnlichkeit hat mit dem Natronsalze der Tantalsäure; dass ihr Atomgewicht höher ist als das der Säure aus Aeschynit und dem der Tantalsäure sehr nahe kommt; dass sie sich nicht klar in Salzsäure löst: so kann man sich der Vermuthung nicht erwehren, dass diese abweichenden Eigenschaften der Niobsäure aus Columbit durch eine Beimengung von Tantalsäure bewirkt werden. Wenn aber schon die Niobsäure aus dem bairischen Columbite Tantalsäure enthalten sollte, so müsste diess um so mehr der Fall sein mit der aus diesem Minerale durch Sublimation des Chlorids abgeschiedenen Pelopsäure, da das Tantalchlorid ebenfalls sehr flüchtig ist.

Ich kehre jetzt zum Ytteroilmenit und Samarskit zurü Gegen Rose's Angabe, dass diese Mineralien identisch sei habe ich schon angeführt, dass man unter den Mineralien glasigem Bruche von oben angegebenen Fundorten, Kryst antreffe, deren metallische Säure in Salzsäure unlöslich : diese Krystalle wären Ytteroilmenit und enthielten Ilmensä Andere Krystalle dagegen enthielten in Salzsäure lösliche Ni säure; diese Krystalle wären Samarskit.

Die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Ytteroilme habe ich bereits an andern Orten wiederholt beschrieben. D werde ich der Vollständigkeit wegen seine Zusammensetz hier nochmals angeben. Der Ytteroilmenit bestand in 2 V suchen aus:

	Spec. Gew. 5,398.	Spec. Gew. 5,45.	Sauerstoff.		Gefund. Proport.	Ang Prop
Ilmensäure	61,33	$\ddot{\text{Il}}$ 57,813	11,72	14,06	2,01	2
Titansäure		$\ddot{\text{Ti}}$ 5,901	2,34			
Yttererde*)	19,74	18,302	3,24	6,99	1,00	1
Eisenoxydul	7,23	13,613	3,02			
Manganoxydul	1,00	0,310	0,06			
Kalkerde	2,08	0,500	0,14			
Uranoxydul	5,64	1,869	0,20			
($\dot{\text{Zr}}$, $\dot{\text{Ce}}$, $\dot{\text{La}}$)	1,50	2,273	0,33			
Glühverlust	1,66	—				
	100,18	100,581.				

Die Formel des Ytteroilmenits ist also $= \dot{R} \left\{ \begin{matrix} \ddot{\text{Il}} \\ \ddot{\text{Ti}}. \end{matrix} \right.$

Kürzlich habe ich auch den Samarskit untersucht. Resultat meiner Analyse stimmt im Wesentlichen mit den ur Rose's Leitung angestellten Untersuchungen dieses Mine überein.

Der Krystall von Samarskit, der zu dieser Analyse die war 150 Gran schwer. Von Columbit war an diesem Stü nichts zu sehen.

Von Krystallflächen waren vorhanden: Die vorwalte Querfläche *M*, die Längsfläche *P* und in der Endigung ein (taëder, das sich nicht näher bestimmen liess, wahrschein 3 *b*. Fig. 3, s. Seite 165.

---

*) *Atomgew.* der Yttererde = 564,1.

Farbe schwarz; äusserlich mit einer graubraunen Kruste überzogen. Bruch muschlich, glatt, glänzend, glasartig. Undurchsichtig. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Spec. Gew. 5,64.

Löthrohr-Verhalten: das bekannte des Uranotantals.

Die Zerlegung des Minerals wurde durch wiederholtes :hmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ausgeführt.

Der ausgewaschenen schwefelsauren Niobsäure liess sich :der durch Ammoniak noch durch hydrothionsaures Ammoniak olframsäure oder Zinnoxyd entziehen.

Ammoniak schlug die von der Schwefelsäure gelösten Stoffe st vollständig nieder.

In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit igte hydrothionsaures Ammoniak Spuren von Kupfer an. eesaures Ammoniak gab keine Spur eines Niederschlags. osphorsaures Ammoniak fällte eine sehr geringe Menge Magsia.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und ese Lösung mit kohlensaurem Baryt in Ueberschuss digerirt.

Hierdurch wurde ein Gemenge von Uranoxyd und Eisenxyd, verunreinigt durch Ceroxyd und Yttererde niedergeschlagen. ı der Lösung fand sich manganhaltige Yttererde mit geringen engen Lanthanerde. Man schlug sie durch Ammoniak nieder.

Das Gemenge aus kohlensaurem Baryt, Uranoxyd und Eisenxyd wurde in Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure efällt und das Uranoxyd vom Eisenoxyd durch kohlensaures mmoniak geschieden. Das in dem kohlensauren Ammoniak ngelöste unreine Eisenoxyd, Ceroxyd u. s. w. wurde mit der om kohlensauren Baryt nicht abgeschiedenen Yttererde und Lanhanerde vereinigt und auf bekannte Weise getrennt.

Zur Ausmittelung der Natur der in dem Samarskite enthaltenen tantalähnlichen Säure wurden noch folgende Versuche ngestellt.

Die noch feuchte schwefelsaure Säure, wie sie durch Zusammenschmelzen von Samarskit mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten wird, löste sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure sehr reichlich, wiewohl nicht vollständig auf.

Diese salzsaure Lösung gab mit Zink anfänglich eine schmutzig blaue, später braune Färbung.

Die Säure wurde beim Glühen stark gelb.

Das Natronsalz krystallisirte in kleinen Tafeln und Schupp

Das wasserfreie Salz bestand aus:

Säure	78,26
Natron	21,74
	100,00.

Das Atomgewicht der Säure betrug also 1402,5.

Das spec. Gew. der im Kohlenfeuer geglühten pulverförmi Säure betrug 4,43.

Das Natronsalz gab mit Kaliumeisencyanür und Salzsä und mit Galläpfeltinktur und Salzsäure ziegelrothe Niederschlä

Aus diesen Versuchen folgere ich, dass die Säure des S marskits grösstentheils aus Niobsäure besteht, der aber e geringe Menge einer andern tantalähnlichen Säure, wahrsche lich von Ilmensäure beigemengt sein musste, weil sich Säure nicht ganz klar in Salzsäure löste, und weil ihr Ato gewicht etwas niedriger war, als bei der Säure des Aeschyn

Als Resultate meiner Analyse des Samarskits erhielt ich

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.
Glühverlust	0,33			
Niobsäure mit geringen Mengen von Ilmensäure	56,36	8,03		2
Magnesia	0,50	0,19		
Manganoxydul	1,20	0,26		
Eisenoxydul	8,87	1,97		
Uranoxydul	16,63	1,84	7,28	1,81
Yttererde	13,29	2,64		
Ceroxydul, Lanthanerde	2,85	0,38		
	100,03.			

Hieraus ergiebt sich, dass der von mir untersuchte Sama kit im Wesentlichen aus einer Verbindung $= \dot{R}_2 \ddot{N}b$ bestand.

Auch die unter Rose's Leitung von Herrn v. Peretz unt suchten Samarskite führen ganz genau zu dieser Formel, w man der Berechnung das von mir schon früher angegeb Atomgewicht der Niobsäure aus Aeschynit zu Grunde legt.

Diese Samarskite waren mit Columbit verwachsen u stammten daher aus der Columbit-Grube. Spec. Gew. 5,61—5,

Sie bestanden aus:

	1.	2.	3.	Mittel.	Sauerstoff.		Gefund. Proport.
Niobsäure	56,38	56,00	55,91	56,09	7,72		2,0
Magnesia	0,80	0,75	0,75	0,77	0,30		
alkerde	0,92	1,02	1,88	1,27	0,36		
isenoxydul	15,43	15,90	15,94	15,76	3,50	7,72	2,0
ranoxyd	14,16	16,70	16,77	Ů 15,88	1,67		
ttererde	9,15	11,04	8,36	9,51	1,89		
	96,84	101,41	99,61	99,28			

Die Formel dieser Samarskite ist also ebenfalls $= \dot{R}_2 \ddot{N}b$.

Aus diesen Untersuchungen geht also ganz entschieden her-
r, dass der Ytteroilmenit und der Samarskit ganz verschiedene
ineralien sind.

Sie enthalten ganz verschiedene metallische Säuren; ihr Ge-
alt an Uranoxydul und Yttererde ist beträchtlich abweichend;
nd ihre stöchiometrische Constitution führt zu ganz verschie-
enen Formeln. Der Ytteroilmenit ist ein neutrales Salz mit
leichen Atomen Säure und Basis, der Samarskit dagegen ein
asisches Salz mit 2 Atomen Basis und 1 Atom Säure.

3) *Ueber die Homöomorphie von Columbit, Ytteroilmenit, Samarskit, Mengit, Polykras, Polymignit und Wolfram.*

Die Uebereinstimmung der Formen von Wolfram, Columbit, Ytteroilmenit und Samarskit ist bereits anerkannt, weshalb ich mich auch nicht weiter bei diesen Mineralien aufzuhalten brauche. Ich werde mich daher hier nur mit den Formen von Mengit, Polykras und Polymignit beschäftigen.

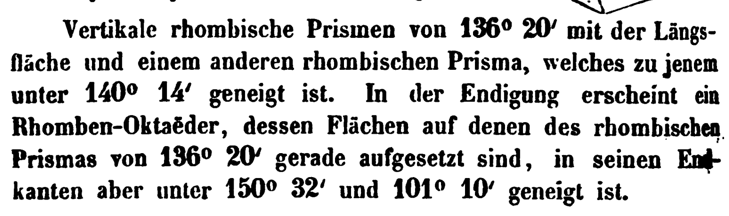
Mengit.

Der Mengit findet sich, wiewohl sehr sparsam und immer nur in einzelnen kleinen Krystallen, auf mehreren Gruben in der Nähe des Ilmensees bei Miask.

Ich besitze zwei Exemplare dieses seltenen Minerals. Der eine Krystall ist aufgewachsen auf fleischrothem Feldspath. Er fand sich zusammen mit Aeschynit in der Entfernung einiger Schritte von der Topas-Grube No. 5.

Der zweite Krystall ist aufgewachsen auf Amazonenstein. Er fand sich auf einem Gange von Schriftgranit 1 Werst östlich von der Topas-Grube No. 5.

Figur 4.



Die Form dieser Krystalle zeigt Fig. 4. Sie stimmt ganz mit der Beschreibung überein, die Brooke von dem Mengit gegeben hat. Brooke beschreibt sie nämlich wie folgt:

Krystall-System ein- und einaxig.

Vertikale rhombische Prismen von 136° 20′ mit der Längsfläche und einem anderen rhombischen Prisma, welches zu jenem unter 140° 14′ geneigt ist. In der Endigung erscheint ein Rhomben-Oktaëder, dessen Flächen auf denen des rhombischen Prismas von 136° 20′ gerade aufgesetzt sind, in seinen Endkanten aber unter 150° 32′ und 101° 10′ geneigt ist.

Breithaupt hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass diese Winkel mit denen des Columbits übereinstimmen. Denn nimmt man die von Brooke als Längsfläche bezeichnete Fläche als Querfläche, so beträgt der Winkel der beiden vertikalen Prismen 43° 20′ und 100° 28′. Das Oktaëder dagegen erhält die Winkel 150° 32′, 101° 10′, 86° 21′.

Diese Abmessungen stimmen sehr genau mit denen des Columbits überein, bei dem betragen:

Vertikales Prisma $d\ (a : \frac{1}{3} b : \infty c)$ = 43° 48′,
Vertikales Prisma $f\ (a : b : \infty c)$ = 100° 40′ — 100° 16′,
Rhomben-Oktaëder $3b\ (a : 3b : c)$ = 150° 17′, 100° 49′, 86° 25′.

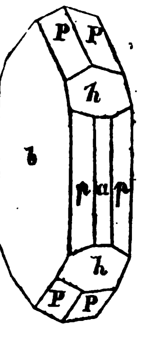
Rose hat als wesentliche Bestandtheile des Mengits angegeben: Titansäure, Zirkonerde und Eisenoxydul.

Das Auftreten von Zirkonerde in einem Minerale, welches die Form des Columbits hat, in welchem letzeren keine dreiatomigen Basen vorkommen, ist allerdings sehr auffallend. Wir werden aber sogleich nachweisen, dass noch zwei andere Mineralien, in denen Zirkonerde vorkommt, die Form von Columbit haben. Es sieht demnach so aus, als wenn die Zirkonerde einatomige Basen vertreten könne, mithin wahrscheinlich selbst nur ein Atom Sauerstoff enthalten dürfte.

Polykras.

Scheerer hat folgende Abmessungen des Polykrases gegeben:

Figur 5.



Krystallsystem ein- und einaxig.

$a : b = 90^\circ$

$p : p = 140^\circ$

$P : b = 104^\circ$

$P : P = 152^\circ$.

Hausmann hat aus diesen Abmessungen folgende Formen berechnet:

Rhombenoktaëder $P = 152^\circ\ 0', 90^\circ\ 2', 96^\circ\ 41'$,

Vertikales Prisma $p = 140^\circ$,

Querprisma $h = 56^\circ\ 0'$.

Giebt man aber dem Polykras eine andere Stellung; betrachtet man nämlich das Prisma p als Längsprisma und die Querfläche a als Basis, so erhält man Winkel, die, mit Ausnahme des Oktaëders, sehr nahe mit denen des Columbits übereinstimmen. Es betragen dann nämlich:

Oktaëder $P = 152^\circ\ 0', 96^\circ\ 41', 90^\circ\ 2'$,

Querprisma $h = 124^\circ$,

Längsprisma $p = 140^\circ$.

Beim Columbit betragen aber die Winkel:

des Oktaëders $3\,b\ (P) = (a : 3\,b : c) = 150^\circ\ 17', 100^\circ\ 49'\ 86^\circ\ 52'$,

des Querprismas $o\ (h) = (a : \infty\,b : \frac{1}{2}\,c) = 123^\circ\ 50'$ bis $125^\circ\ 20'$,

des Längsprismas $v\ (p) = (\infty\,a : 1\frac{2}{3}\,b : c) = 139^\circ\ 6'$.

Als wesentliche Bestandtheile des Polykrases hat Scheerer gefunden: Tantalsäure(?), Titansäure, Zirkonerde, Yttererde, Eisenoxydul, Uranoxydul und Ceroxydul.

Polymignit.

Auch die Form des Polymignits stimmt wahrscheinlich mit der des Columbits überein, da nach den Messungen von G. Rose an diesem Minerale 3 Prismen vorkommen, von $70^\circ\ 50'$, $109^\circ\ 10'$ und $140^\circ\ 51^\circ$, deren Winkel fast vollkommen mit den Quarzprismen des Columbits übereinstimmen. Diese betragen nämlich:

$$m = (a : \infty b : 1\tfrac{1}{3}\, c) = 70^\circ\ 50'$$
$$n = (a : \infty b : \tfrac{2}{3}\, c) = 109^\circ\ 35'$$
$$p = (a : \infty b : \tfrac{1}{3}\, c) = 141^\circ\ 8'.$$

Aber die Abmessungen des Oktaëders des Polymignits 136° 28', 116° 22', 80° 26', lassen sich nicht ungezwun auf die Axen-Verhältnisse des Columbits übertragen. Di Oktaëder würde dann die Formel $= (a : 1\tfrac{5}{6}\, b : 1\tfrac{2}{3}\, c)$ erhal welche Verhältnisse wenig Wahrscheinlichkeit für sich hal Es muss daher weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, zu entscheiden, wie es sich mit diesem Oktaëder verhält.

Auch die stöchiometrische Constitution des Polymignits l sich aus der Analyse dieses Minerals von Berzelius n erkennen, besonders wegen des nicht unbeträchtlichen Verlus der wahrscheinlich aus alkalischen Substanzen bestand.

Wir wissen daher nur, dass sich im Polymignit als Ha bestandtheile vorfinden: Titansäure, Zirkonerde, Eisenox und Yttererde, dass also die Zusammensetzung des Polymig grosse Aehnlichkeit hat mit der des Mengits.

In der Form des Columbits krystallisiren also sehr versc dene Verbindungen. Dieselben sind:

1) Mengit $= \dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Fe}}, \ddot{\text{Ti}}$.

2) Polymignit $= \dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Y}}, \ddot{\text{Ti}}$.

3) Polykras $= \dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{U}}, \dot{\text{Ce}}, \ddot{\text{Ti}}, \ddot{\text{Ta}}$ (?).

4) Samarskit $= \left.\begin{array}{l}\dot{\text{U}}_2\\ \dot{\text{Fe}}_2\\ \dot{\text{Y}}_2\end{array}\right\} \ddot{\text{Nb}}$.

5) Ytteroilmenit $= \left.\begin{array}{l}\dot{\text{Y}}\\ \dot{\text{Fe}}\\ \dot{\text{U}}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\ddot{\text{Il}}\\ \ddot{\text{Ti}}\end{array}\right.$

6) Columbit $= \left.\begin{array}{l}\dot{\text{Fe}}_2\\ \dot{\text{Mn}}_2\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\ddot{\text{Nb}}_3\\ \ddot{\text{Pp}}_3\\ \ddot{\text{Il}}_3.\end{array}\right.$

7) Wolfram $= \left.\begin{array}{l}\dot{\text{Fe}}\\ \dot{\text{Mn}}\end{array}\right\} \dddot{\text{W}}$.

Auch die Winkel des Brookits stimmen sehr nahe mit

nen des Columbits überein. Die Unterschiede sind nicht grösser als sie häufig bei anerkannt isomorphen oder heteromeren Körpern gefunden werden.

Ehe wir die in der Form des Columbits krystallisirenden Mineralien verlassen, müssen wir noch einen Blick auf die so auffallende Erscheinung werfen, dass so verschiedenartig zusammengesetzte Verbindungen dieselbe Form haben. Wir haben dabei besonders die Frage zu beantworten: welchen Antheil hat an dieser Erscheinung die Isomorphie und welchen die Heteromerie?

Als eine Folge von Isomorphie betrachte ich die gegenseitige Vertretung von Niob- Pelop- Ilmen- und Titansäure.

Mengit ist ein Mineral, welches als elektronegativen Bestandtheil vorzugsweise Titansäure enthält und doch stimmt seine Form vollkommen mit der des Columbits überein, in welchem vorzugsweise Niob- Pelop- und Ilmensäure vorkommen. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Perowskit und Pyrochlor.

Ausserdem geht aus der Zusammensetzung der Natronsalze der tantalähnlichen Säuren hervor, dass in diesen Säuren 2 Atome Sauerstoff enthalten sind, dass sie also dieselbe stöchiometrische Constitution wie die Titansäure haben.

Es kann daher gar keinem Zweifel unterliegen, dass die Titansäure und die tantalähnlichen Säuren isomorph seien. Als eine Folge von Isomorphie betrachte ich ferner das Auftreten von Zirkonerde in Mineralien von der Form des Columbits und Pyrochlors. Da in diesen Mineralien keine dreiatomigen Basen vorkommen, so muss die Zirkonerde in den erwähnten Fällen einatomige Basen ersetzen; sie kann daher nur ein Atom Sauerstoff enthalten. In der That lässt sich, seitdem man auch in der Beryllerde nur ein Atom Sauerstoff annimmt, die Zusammensetzung der Zirkonerde nach der Formel $\dddot{\bar{Z}}r$ gar nicht mehr rechtfertigen. Denn welche Analogien existiren wohl zwischen Zirkonerde und Thonerde? Und in welchen Mineralien würden wohl Thonerde oder andere dreiatomige Basen durch Zirkonerde oder umgekehrt vertreten? Dagegen bildet Zirkonerde eine natürliche Reihe mit Beryllerde, Yttererde, Lanthanerde und Thorerde und

vertritt auch, wie wir eben sahen, die eine oder die andere dieser Basen in den Mineralien von der Form des Columbits, zuweilen auch, wie wir später sehen werden, im Pyrochlor.

In das Gebiet der Heteromerie gehört dagegen die Erscheinung, dass drei salzähnliche Verbindungen von verschiedener Sättigung wie Samarskit $= \dot{R}_2 \ddot{N}b$, Ytteroilmenit $= \dot{R} \ddot{Il}$ und Columbit $= \dot{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b_3 \\ \ddot{P}p_3 \\ \ddot{Il}_3 \end{array} \right.$, in derselben Form krystallisiren.

Ferner der Umstand, dass Wolfram $= \dot{R}\dddot{W}$ dieselbe Form hat wie Columbit.

Letztere Erscheinung hat bereits zu den verschiedensten Deutungen Veranlassung gegeben. Man glaubte darin den Beweis zu finden; entweder:

dass die tantalähnlichen Säuren wie die Wolframsäure zusammengesetzt wären, mithin 3 Atome Sauerstoff enthalten müssten, wodurch man aber in Widerspruch mit der Isomorphie dieser Säuren mit der Titansäure gerieth; oder

dass der Wolfram keine Wolframsäure sondern Wolframoxyd $= \ddot{W}$ enthalte.

Letztere Ansicht ist aber bereits durch die neuesten sorgfältigsten Untersuchungen von Ebelmen, Rammelsberg etc. widerlegt.

Hierzu muss ich namentlich noch bemerken, dass sich auch die zweite Form der natürlichen neutralen Verbindungen der Wolframsäure, nämlich die Form des Scheelspaths und Scheelbleierzes, bei den Tantalaten wiederfindet. Der Fergusonit hat nämlich, wie Breithaupt nachgewiesen hat, die Form des Scheelspaths. Der Vertheidiger der Ansicht, dass der Wolfram Wolframoxyd enthalte, müsste dann auch annehmen, dass der Scheelspath und das Scheelbleierz Wolframoxyd und das Gelbbleierz Molybdänoxyd enthalten; Ansichten die wohl keine Anhänger finden werden.

Die gleiche Form von Wolfram und Columbit und von Scheelspath und Fergusonit beruht demnach nicht auf Isomorphie sondern auf Heteromerie. Aehnliche Erscheinungen kommen auch bei der Verbindung anderer Säuren von ganz verschiedener stöchiometrischer Constitution vor. Ich erinnere nur an

Gleichheit der Form von Kalisalpeter und Arragonit; von Nansalpeter und Kalkspath; von Vanadinbleierz, Grünbleierz und atit; von Chrysolith und Chrysoberyll. Wenn aber heteromere leküle Verwandschaft zu einander haben, so können sie auch sammen krystallisiren, ihre stöchiometrische Constitution mag in, welche sie wolle. An Beispielen, welche diess beweisen, ilt es nicht. Ich erwähne hier nur das Zusammenkrystallisin von:

Rubellit und Schörl;
Titaneisen und Eisenglanz;
Monazit und Monazitoïd;
Aspasiolith und Cordierit;
Vanadinbleierz und Grünbleierz;
Bucklandit und Zoisit;
Ytteroilmenit, Samarskit und Columbit;
Magneteisen und Granat;
Orthit und Epidot;
Skolezit und Natrolith;
die Feldspathe, Glimmer, Skapolithe u. s. w.

4. *Ueber die Zusammensetzung der Pyrochlore.*

Mit dem Namen Pyrochlor bezeichnet man Mineralien von erschiedener Mischung. Sie krystallisiren aber alle in regulären ktaëdern und enthalten alle tantalähnliche Substanzen als wentliche Bestandtheile. Die Pyrochlore bilden also eine scharf arakterisirte Gruppe in der Familie der Tantalerze.

Die wesentlichen Unterschiede der verschiedenen Arten von rochlor bestehen aber darin, dass die einen weder Wasser ch Fluor, andere Wasser und kein Fluor und noch andere uor und kein Wasser enthalten.

Ich werde die ersteren Mikrolith, die zweiten Hydrochlor id die dritten Fluochlor nennen.

Mikrolith.

Der Mikrolith findet sich zu Chesterfield in Massachusets in Nordamerika, auf einem Albit-Gange zusammen mit Rubellit und grünem Turmalin.

Er bildet kleine Oktaëder von gelblicher Farbe. Spe
4,75—5,56. Nach Shepard besteht dieses Mineral au:

Tantalähnlicher Säure	75,40
Kalk	14,84
Yttererde } Uranoxydul }	7,42
Wolframsäure	Spur
Wasser	2,04
	99,70.

Zum Mikrolith gehört offenbar auch der von Haye
suchte Pyrochlor von Fredrikswärn. Derselbe bestand a

Tantalähnlicher Säure	59,00
Titansäure	18,33
Kalkerde	16,73
Uranoxydul } Eisenoxydul } Manganoxydul }	0,70
Natron	5,63
Glühverlust	0,80
	101,13.

Zu dieser Analyse ist zu bemerken, dass der Ge
Titansäure offenbar zu hoch angegeben ist. In diesen 18,
Titansäure mögen noch die 9,0 p. C. Yttererde und Ce
enthalten gewesen sein, die Wöhler im Pyrochlor vo
rikswärn angegeben hat.

Die stöchiometrische Constitution des Mikroliths läs
aus diesen Analysen nicht berechnen, weil die Natur der
sem Minerale vorkommenden tantalähnlichen Säure noc
ausgemittelt ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass
krolith dieselbe stöchiometrische Constitution hat, wie
rowskit, weil beide Mineralien gleiche Form haben, u
Bestandtheile isomorph sind. Hiernach würde der Mikroli
der Formel $\dot{R}\ddot{T}a$(?) zusammengesetzt sein.

Hydrochlor.

Zum Hydrochlor gehören die von Wöhler unter
Pyrochlore von Brevig und Fredrikswärn in Norwegen.
Dieselben bestanden aus:

	Brewig. (Mit Thorit. Spec. Gew. 3,802.)	Fredrikswärn. (Spec. Gew. 4,20.)
tallische Säuren Ta(?) Ti	67,021	62,75
ınoxyd	—	0,61
orerde / roxyd	5,159	Ce 6,80
ınoxydul	4,601	5,18
enoxydul	1,329	2,16
ınganoxydul	1,688	2,70
ılkerde	9,877	12,85
kalien	geringe Menge	geringe Menge
asser	7,059	4,20
	96,734	97,25.

Ueber die stöchiometrische Constitution des Hydrochlors isst sich ebenfalls bis jetzt nichts Sicheres sagen, da weder ie Natur der in diesem Minerale vorkommenden tantalähnlichen äuren, noch die Quantität der Titansäure und der Alkalien bestimmt wurde. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der Hyrochlor Mikrolith mit 1 Atom Wasser sei. Hier hätten wir ann wieder dieselbe Erscheinung, auf die ich schon bei verchiedenen Gelegenheiten aufmerksam gemacht habe, nämlich, ass Hydrate häufig dieselbe Form haben wie wasserfreie Verbindungen. Ich erinnere an: Lepolith und Lindsayit; Allanit nd Orthit; Chrysolith, Villarsit und Serpentin; Oerstedtit, Malakon und Zirkon; u. s. w.

Fluochlor.

Dieses Mineral findet sich an mehreren Stellen des Ilmen-Gebirges bei Miask. Es wurde zuerst von Wöhler und später von mir untersucht.

Nach Wöhler bestand ein Pyrochlor von Miask, mit einem spec. Gewicht = 4,32 aus:

Tantalähnliche Säure / Titansäure	67,376
Thorerde / Ceroxyd	13,152
Kalkerde	10,984
Yttererde	0,808
Eisenoxydul	1,285
Manganoxydul	0,146
Natrium	3,930
Fluor	3,233
Wasser	1,160
	102,074.

Nach meinen Versuchen dagegen bestand ein Pyrochl(
Miask mit einem spec. Gew. = 4,203 aus:

		Sauerstoff.	
Niobsäure } Ilmensäure }	62,25	11,43	12,30
Titansäure	2 23	0,87	
Zirkonerde	5,57	1,47	
Ceroxydul	3,09	0,46	
Lanthanerde	2,00	0,28	
Yttererde	0,70	0,14	7,35
Eisenoxydul	5,11	1,13	
Manganoxydul	Spur	—	
Kalkerde	13,54	3,87	
Kalium } Natrium } Lithium }	3,72		
Fluor	3,00		
Wasser	0,50		
	101,71.		

Dass die in diesem Pyrochlore enthaltenen tantalähn
Säuren aus einem Gemenge von Niobsäure und Ilmensäur
standen, schliesse ich aus dem Umstande, dass die Verbi
dieser Säure mit Schwefelsäure sich nur wenig in concen
Salzsäure löste; aus ihrem niedrigen spec. Gew. von 4,0
aus ihrem geringen Atomgewicht von 1089,3. Ihr Chlorid
hielt nämlich 50,3 p. C. Chlor.

Der Unterschied dieser Analysen von Wöhler und m
steht besonders darin, dass Wöhler im Fluochlore von
Thorerde fand, ich dagegen nicht. Dagegen war in de
mir untersuchten Probe Zirkonerde enthalten, die in den
Wöhler untersuchten Pyrochloren fehlte. Dieser letztere
stand kann übrigens weiter nicht auffallen, da wir bei de
neralien von der Form des Columbits sahen, dass Zirko
einatomige Basen vertreten könne. Uebrigens habe ich in
anderen Probe von Fluochlor keine Zirkonerde wieder
können; dieser Bestandtheil ist daher nicht constant.

Was die Thorerde anbelangt, so hat auf Wöhler's
anlassung auch Herr Dr. Städler aus dem Pyrochlore
Substanz abgeschieden, die auch Berzelius als Thorerd
kannt hat. War aber dieser Pyrochlor wirklich der Flu
aus der Gegend von Miask? War ihm nicht vielleicht z
Hydrochlor von Brevig, nämlich die Art von Pyrochlor, di
Thorit zusammen vorkommt und deren Gehalt an Thorerd
gar nicht bezweifelt habe, indem er mir sogar sehr wahrs

h ist, beigemengt? Dem mag übrigens sein wie ihm wolle, viel geht aus Wöhler's eigenen Versuchen und aus den Anasen von Shepard, Hayes und mir hervor, dass die Thor-de keinen constanten Bestandtheil der Pyrochlore bilde.

Uebrigens habe ich den Fluochlor von Miask einer neuen ntersuchung unterworfen und werde auch den Gang der AnaІse näher beschreiben. Die äussere Beschaffenheit der unterchten Probe war die bekannte. Spec. Gew. 4,28.

a. *Bestimmung des Fluors.*

Zum feinsten Pulver zerriebener Fluochlor wurde in einer leinen Retorte mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft nd der Hals der Retorte während dieser Operation mit Ammoiak gesperrt. Es entwickelte sich dabei eine nicht unbeträchtche Menge Kieselflusssäure, die von dem Ammoniak unter Abheidung von Kieselerde absorbirt wurde. Die von der Kieselure abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salzsaurem Kali einen Nieerschlag von Fluorcalcium der 2,21% vom Gewichte des angendten Minerals Fluor enthielt.

b. *Bestimmung der Alkalien und der Magnesia.*

Eine andere Portion Mineral wurde durch Schwefelsäure rlegt. Die saure Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit erschüssigem Ammoniak und kleesaurem Ammoniak versetzt, trirt, die Lösung verdunstet und die Salze ausgeglüht. Es ieben hierbei schwefelsaure Salze von Kali, Natron und Magsia zurück. Aus diesen Salzen erhielt man auf bekannte eise 1,46% Magnesia, 0,64% Kali und 3,61% Natron. Lithion r in diesen Salzen nicht enthalten.

c. *Bestimmung der anderen Bestandtheile des Fluochlors.*

Eine dritte Portion Mineral wurde mit ihrer sechsfachen enge sauren schwefelsauren Kalis in glühenden Fluss gebracht ıd so lange darin erhalten, bis alles Mineral gelöst war. Die kaltete Salzmasse wurde fein zerrieben, und mit warmen Wasr behandelt und gut ausgewaschen.

Es blieb hier eine tantalähnliche Säure in Verbindung mit hwefelsäure ungelöst, die nach starkem Glühen 60,83% reiner ure zurückliess.

Das Hydrat und die Verbindung dieser Säure mit Schwefelsäure lösten sich in concentrirter Salzsäure fast vollständig auf. Das Natronsalz hatte die äussere Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Salzes der Niobsäure aus Aeschynit.

Auch die anderen Reaktionen stimmten mit denen der Niobsäure überein. Die tantalähnliche Säure dieser Probe kann also als fast reine Niobsäure betrachtet werden.

Die von der schwefelsauren Niobsäure abgelaufene Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen reichlichen Niederschlag.

Die von dem Ammoniakniederschlag abgelaufene Flüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniak einen Niederschlag von kleesaurem Kalk, der 9,80% Kalk enthielt.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen, die Salzmasse in warmem Wasser gelöst, die klare Lösung mit kohlensaurem Ammoniak möglichst neutralisirt und hierauf mit kleesaurem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag. Derselbe enthielt Ceroxydul, Lanthanerde und Yttererde in Verbindung mit Kleesäure. In diesem Niederschlag hätte auch die Thorerde enthalten sein müssen, wenn sich solche im Fluochlore vorfände.

Dieser Niederschlag wurde ausgeglüht und hierauf mit Schwefelsäure eingedampft. Das Salz wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt. Dadurch fiel das bekannte weisse Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxydul, Lanthanerde und schwefelsaurem Kali nieder; dieses Doppelsalz hätte auch die Thorerde enthalten müssen. Man wusch es mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali aus. In der von diesem Doppelsalz abgelaufenen Flüssigkeit gab Ammoniak nur einen sehr geringen Niederschlag von 0,94% Yttererde.

Das Doppelsalz wurde in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt. Es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag, der nach dem Glühen 15,23% eines braunen Oxydes zurückliess. Dieses Oxyd wurde von Salzsäure und Salpetersäure nur wenig angegriffen. In Schwefelsäure löste es sich vollständig mit gelber Farbe auf. Wenn man das schwefelsaure Salz in 10 Theilen kaltem Wasser löste und die Lösung erwärmte, so schied sich so viel eines dicken Niederschlags ab, dass die Flüssigkeit breiartig wurde. Sollte diese Erscheinung nicht zu *den verschiedenen* Gerüchten eines Thorerde-Gehaltes Veranlassung gegeben haben

Mineralien Veranlassung gegeben haben? Dieser Nieder-
ılag ist aber nichts anderes, als das schon früher von mir
schriebene basische schwefelsaure Ceroxyd. Denn, wenn man
ıes schwefelsaure Salz zur Trockne verdampft und den Rück-
ınd gelind glüht, so verliert er seine gelbe Farbe und wird
iss. Das schwefelsaure Ceroxyd wird dabei zu schwefelsau-
m Ceroxydul. Wenn man jetzt das Salz in 10 Theilen kalten
asser löst und die Lösung erwärmt, so bleibt sie ganz klar
ıd es setzt sich keine Spur von schwefelsaurer Thorerde ab.
enn man aber die schwefelsaure Lösung lange kochte, unter
neuerung des verdampfenden Wassers, so bilden sich weisse
rusten von basisch schwefelsaurem Ceroxydul.

Das reducirte weisse schwefelsaure Salz, welches aus jenem
$\text{l},23\frac{g}{0}$ braunen Oxyd dargestellt wurde, enthielt auf 500 Theile
chwefelsäure 661 Basis.

Es liess sich also weder durch Erhitzen einer concentrir-
n Lösung des reducirten schwefelsauren Salzes der Masse des
uochlors, in der die Thorerde enthalten sein musste, diese
rde abscheiden; noch war die quantitative Zusammensetzung
eses schwefelsauren Salzes der Art, dass sie einen Gehalt an
horerde andeutete.

Die von dem Niederschlage, den kleesaures Ammoniak be-
irkt hatte, und der das Ceroxydul und die Yttererde enthielt,
gelaufene Flüssigkeit wurde mit Weinsteinsäure versetzt, hier-
uf mit Ammoniak übersättigt und mit hydrothionsaurem Ammo-
iak versetzt. Hierbei fiel Schwefeleisen, welches ein Aequivalent
on $2{,}23\frac{g}{0}$ Eisenoxydul enthielt.

Die von dem Schwefeleisen befreite Flüssigkeit wurde zur
rockne verdunstet, das Salz geglüht und nach Zusatz von über-
chüssiger Schwefelsäure geschmolzen. Die saure Salzmasse
urde in Wasser gelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen.
er Niederschlag löste sich im feuchten Zustande leicht in Salz-
iure. Die salzsaure Lösung hinterliess nach dem Verdunsten
ı der Wärme einen braunen Firniss, der keine Spur von Kry-
allen zeigte. Dieser Niederschlag enthielt also keine Zirkon-
rde. Er bestand aus Titansäure.

Als Resultat dieser Analyse des Fluochlors von Miask er-
ielt man also:

		Sauerstoff.	
Niobsäure	60,83	8,37	10,31
Titansäure	4,90	1,94	
Ceroxydul, Lanthanerde	15,23	2,03	6,05
Yttererde	0,94	0,18	
Eisenoxydul	2,23	0,49	
Kalkerde	9,80	2,80	
Magnesia	1,46	0,55	
Kalium	0,54		
Natrium	2,69		
Fluor	2,21		
	100,83.		

Bei der Berechnung der Formel des Fluochlors bin ic folgenden Ansichten ausgegangen.

Der Fluochlor wurde betrachtet als eine Verbindun Grundmischung der Pyrochlore $\dot{R}\ddot{Ta}$(?) mit einer Fluor-V dung. Aus den gefundenen Proportionen ergab sich aber, diese Fluor-Verbindung kein einfaches Fluorid, sondern ein fluorid sein müsse.

Denn zieht man das einfache Aequivalent des Fluo Sauerstoff von dem Sauerstoffgehalte der gefundenen Base so bleibt in meiner früheren Analyse das Sauerstoff-Verh von 7,35 : 12,30; in meiner späteren Analyse aber das Ve niss von 5,90 : 10,31; Verhältnisse welche nicht mit den 1 : 2 übereinstimmen. Zieht man aber das doppelte Aequi des Fluors an Sauerstoff ab, so erhält man die Propor von 6,07 : 12,30 und von 4,96 : 10,31; Verhältnisse die de 1 : 2 sehr nahe kommen.

Die Verhältnisse der Aequivalente des Fluors zu dene Basen sind aber 1 : 4,66 und 1 : 5,27. Hieraus ergiebt dass die Fluor-Verbindung zu der Verbindung der tantal chen Säuren in wechselnden Verhältnissen stehe. Die Fluo werden daher offenbar aus zwei verschiedenen Verbind gebildet, die zusammen krystallisiren können; nämlich aus

$$\dot{R}\,R\mathrm{Fl} + 3\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{Nb}\\ \ddot{Ti}\end{matrix}\right. \text{ und aus:}$$

$$\dot{R}\,R\mathrm{Fl} + 6\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{Nb}\\ \ddot{Ti}\end{matrix}\right.$$

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Ich habe bereits folgende Zusammensetzung des Aeschynits ıgegeben:

Niobsäure	35,05
Titansäure	10,56
Zirkonerde (?)	17,58
Ceroxydul	15,59
Lanthanerde	11,13
Yttererde	4,62
Eisenoxydul	4,32
Wasser	1,66
Fluor	Spur
	100,51.

Von der mit Zirkonerde (?) bezeichneten Substanz habe ı bereits bemerkt, dass ich daran zweifeln müsse, dass sie hte Zirkonerde enthalte; indem sie zwar die allgemeinen Ei-nschaften der Zirkonerde besitze, sich aber von der ächten konerde doch wesentlich durch den Umstand unterscheide, ss ihre Verbindung mit Salzsäure nicht zum Krystallisiren ge-acht werden könne, sondern zu einem gelben Firniss eintrockne, hrend die salzsaure Zirkonerde doch so leicht krystallisire, s sie darin nicht einmal durch einen Gehalt von 50§ Titan-ure gehindert werde. Auch hatte ich mich bereits davon über-ugt, dass diese Substanz noch viel Titansäure enthielt; doch r mir damals kein Mittel bekannt, sie davon zu befreien.

Dieses Mittel habe ich gegenwärtig in der Destillation ihres lorids gefunden. Dabei ergab es sich, dass diese Substanz in r That gar keine Zirkonerde enthielt, sondern aus einem Ge-nge von Titansäure und Ceroxyd bestand. Der Aeschynit thält also, als wesentlichen Bestandtheil, gar keine Zirkonerde; ch mögen Fälle vorkommen, wo auch im Aeschynite andere sen durch Zirkonerde vertreten werden, wie wir diess beim yrochlor gesehen haben.

Der Gang der Analyse, den ich bei dieser neuen Unter-uchung befolgte, war folgender.

Das feine Pulver des Aeschynits wurde geglüht und dadurch ein Wassergehalt bestimmt. Der Gewichts-Verlust betrug 1,20§.

Das geglühte Mineral-Pulver wurde mit seiner sechsfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis zum glühenden klaren Fluss gebracht. Die *erkaltete Salzmasse* wurde fein zerrieben und

mit warmem, aber nicht kochendem Wasser behandelt. Hierbei blieb schwefelsaure Niobsäure ungelöst, die aber noch nicht rein war. Sie wurde abermals mit saurem schwefelsaurem Kali umgeschmolzen und mit warmem Wasser ausgewaschen. Die schwefelsaure Niobsäure wurde ausgeglüht, wobei 33,20% reine Säure zurückblieben. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein dicker Niederschlag, der alle anderen Bestandtheile des Aeschynits enthielt; denn weder hydrothionsaures Ammoniak, noch kleesaures noch phosphorsaures Ammoniak brachten in der von diesem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit die geringsten Trübungen hervor.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen und das saure Salz in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde so viel wie möglich mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und hierauf mit einer reichlichen und überschüssigen Menge von kleesaurem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein Niederschlag, der die grösste Menge des Cers, alles Lanthan und alle Yttererde enthielt, dem aber auch eine nicht unbeträchtliche Menge Titansäure beigemengt war.

Man glühte diesen Niederschlag aus, behandelte die dadurch entstandenen Oxyde mit Schwefelsäure, verjagte die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen und löste das Salz in kaltem Wasser. Dabei blieb viel schwefelsaure Titansäure ungelöst. Man schied sie nicht erst ab, da auch die Lösung noch etwas Titansäure enthielt, sondern sättigte die Flüssigkeit kochend mit schwefelsaurem Kali. Dadurch wurde der Rest der Titansäure und alles Cer und Lanthan als Doppelsalz niedergeschlagen. Aus der, von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, wurden 1,[illegible]% Yttererde gefällt.

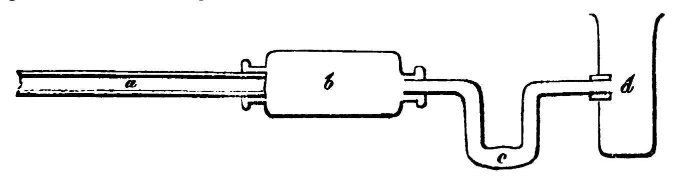
Das Doppelsalz mit der ihm beigemengten schwefelsauren Titansäure wurde mit kochendem Wasser behandelt. Dadurch löste sich die Doppelsalze von Cer und Lanthan auf; die schwefelsaure Titansäure blieb ungelöst. Letztere wurde mit der später erhaltenen Titansäure vereinigt und in Chlorid verwandelt. Ceroxyd und die Lanthanerde aber durch verdünnte Salpetersäure getrennt. Die von dem Niederschlage durch kleesaures Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit musste jetzt noch den Rest der

Titansäure, alles Eisenoxyd, etwas Ceroxyd und im Fall der Aeschynit Zirkonerde enthielt, auch die ganze Menge dieser Erde enthalten, da schwefelsaure Zirkonerde durch kleesaures Ammoniak nicht gefällt wird.

Man versetzte diese Flüssigkeit mit Weinsteinsäure und überschüssigem Ammoniak. Hierauf wurde durch hydrothionsaures Ammoniak, das Eisen als Schwefeleisen niedergeschlagen. Dieses gab nach der Umwandlung in Eisenoxyd ein Aequivalent von 5,45% Eisenoxydul. Die vom Schwefeleisen befreite Flüssigkeit wurde eingedampft, die Salzmasse in glühenden Fluss gebracht und nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure abermals geschmolzen. Das saure Salz wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag wurde mit der früher erhaltenen schwefelsauren Titansäure vereinigt und stark geglüht. Das hierbei entstandene Oxyd wurde gewogen.

Das abgewogene Oxyd wurde mit der Hälfte seines Gewichts Kohlenpulver und mit einer doppelten Menge Zucker innig gemengt und dieses Gemenge in einem bedeckten Platintiegel ausgeglüht. Man erhielt dadurch eine poröse kohlige Masse, die in Stücke von der Grösse der Erbsen geschnitten wurde. Diese brachte man in einem Porcellanrohre zum Glühen und leitete trocknes Chlorgas darüber. Hierbei entstanden Chloride von sehr verschiedener Flüchtigkeit. Cerchlorür ist nicht flüchtig und bleibt in der Kohle. Zirkonchlorid ist nur wenig flüchtig und setzt sich gleich hinter der Kohle im Porcellanrohr ab. Titanchlorid ist sehr flüchtig und kann nur durch Abkühlung der Vorlagen, die mit dem Porcellanrohre verbunden werden müssen, als eine klare Flüssigkeit dargestellt werden.

Der Apparat, den ich zu diesen Versuchen anwandte, hatte folgende Einrichtung.



a Porcellanrohr;
b erster Vorstoss aus Glas;

c zweiter Vorstoss aus Glas;

d Gefäss mit Kalkhydrat.

Zu Anfang der Operation verdichtete sich etwas Titanchlorid in *b*. Da aber dieser erste Vorstoss nicht abgekühlt wurde, so ging es bald, ausgetrieben durch die heissen Chlordämpfe in den kalt gehaltenen zweiten Vorstoss *c* über und verdichtete sich daselbst als eine klare Flüssigkeit.

Das überschüssige Chlor wurde von dem Kalkhydrate des Gefässes *d* verschluckt.

Man leitete so lange Chlorgas durch den Apparat, als sich weisse Nebel bildeten, dann liess man ihn erkalten und nahm ihn auseinander.

Der Inhalt des Porcellanrohres wurde jetzt näher untersucht. Von einem Sublimate von Zirkonchlorid war in diesem Rohre nichts zu bemerken. Dagegen waren die Wände des Porcellanrohrs sowohl, als auch die Wände des Vorstosses *b* mit einer dünnen Schicht eines weissen in Wasser unlöslichen Sublimats überzogen, welches sich bei näherer Untersuchung als Titanacichlorid erwiess.

Das Porcellanrohr wurde nun mit seinem kohligen Inhalte mit Wasser ausgespült; ebenso der Vorstoss *b*. Die Lösung wurde von der Kohle abfiltrirt und letztere ausgewaschen. Man verbrannte nun die Kohle und untersuchte, ob sich nicht in der Asche etwas der ursprünglich mit Kohle gemengten Oxyde, die sich vielleicht der Einwirkung des Chlors entzogen haben konnten, vorfände, was aber nicht der Fall war.

Die wässrige Lösung wurde mit Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein Niederschlag, der in Schwefelsäure gelöst wurde. Die neutralisirte Lösung gab mit kleesaurem Ammoniak einen Niederschlag von kleesaurem Ceroxydul. In der von diesem Niederschlag abgelaufenen Flüssigkeit brachte Ammoniak keine Spur eines Niederschlags hervor. Der untersuchte Aeschynit enthielt also keine Spur Zirkonerde.

Das kleesaure Ceroxydul wurde durch Glühen an der Luft in Ceroxyd verwandelt und gewogen. Sein Gewicht, abgezogen von dem Gewichte der Oxyde, die ursprünglich der Behandlung mit Chlor unterworfen worden waren, gab das Gewicht der im Aeschynit enthaltenen Titansäure, nämlich 25,90 $\frac{0}{0}$. Es bliebe *jetzt noch übrig* zu untersuchen: in welchem Oxydations-

zustande befinden sich die im Aeschynit enthaltenen Basen? Ich habe aber diese Frage schon oben, beim Tantalit beantwortet. Danach war im Aeschynit ein Aequivalent von 22,20% Ceroxyd enthalten.

Als Resultat dieser Analyse des Aeschynits erhielt man:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Niobsäure	33,20	4,57	14,85	9,70	10
Titansäure	25,90	10,28			
Ceroxyd	22,20	4,59		3,00	3
Ceroxydul	5,12	0,75	3,10	2,02	2
Lanthanerde	6,22	0,89			
Yttererde	1,28	0,25			
Eisenoxydul	5,45	1,21			
Wasser	1,20				
	100,57.				

Hiernach entspricht die Zusammensetzung des Aeschynits der Formel:

$$2\left\{\begin{matrix}\dot{Ce}\\ \dot{Ln}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\ddot{\ddot{Nb}}\\ \ddot{Ti}\end{matrix}\right. + \ddot{\overline{Ce}}\left\{\begin{matrix}\ddot{\ddot{Nb}}_3\\ \ddot{Ti}_3.\end{matrix}\right.$$

6) *Systematische Eintheilung der Tantalerze.*

Geht man bei der systematischen Eintheilung der Mineralien von dem chemischen Standpunkte aus und legt man dabei die Eintheilung nach den elektro-negativen Bestandtheilen zu Grunde; so dürften streng genommen in die Familie der Tantalerze nur die eigentlichen Tantalate, also nur Tantalit und Ytterotantalit aufgenommen werden. Da wir aber die wahre Natur der tantalähnlichen Substanzen vieler Mineralien, namentlich des Mikroliths, Fergusonits, Polykrases, Euxenits und Wöhlerits noch nicht kennen; da es ferner die grosse Schwere der tantalähnlichen Substanzen des bayrischen Columbits wahrscheinlich macht, dass denselben Tantalsäure beigemengt sei, so lässt sich bis jetzt noch keine strenge Grenzlinie zwischen den Tantalaten, Niobiaten und Ilmeniaten ziehen. Es bleibt daher nichts übrig, als alle diese Körper zu einer Familie der Tantalerze zu vereinigen. Dagegen müssen Mengit und Polymignit, obgleich sie dieselbe Form wie Columbit haben, aus dieser Familie ausgeschlossen bleiben, weil in diesen Mineralien ein Gehalt von tantalähnlichen

Säuren noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden ist Bis jetzt gehören diese Mineralien in die Familie der Titanerze Desgleichen bilden die in der Form des Columbits und Fergusonits krystallisirenden Wolframiate und Molybdänate besondere Familien.

Die Tantalerze zerfallen in drei Unterabtheilungen; nämlich:

a) in Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit $\dot{R}$;

b) in Verbindungen derselben mit $\dot{R}$ und $\dddot{\bar{R}}$;

c) in Verbindungen von Tantalaten mit Silicaten.

Jede dieser Unterabtheilungen enthält Gruppen von Mineralien, die durch gleiche Form charakterisirt werden.

Jede Species besitzt eine besondere stöchiometrische Constitution.

Varietäten werden besonders durch isomorphen Austausch und durch heteromeres Zusammenkrystallisiren, also besonders durch hierdurch bewirkte Abweichungen in den physischen Eigenschaften bedingt. Sie entstehen auch durch Beimengung fremdartiger Körper und durch Pseudomorphose.

Auf diese Principien gründet sich folgende Eintheilung der Tantalerze.

Familie: Tantalerze.

A. Verbindungen tantalähnlicher Säuren mit $\dot{R}$.

a) *Pyrochlor-Gruppe.*

1) Mikrolith $= (\dot{R}\ddot{T}a(?))?$.

2) Hydrochlor $= (\dot{R}\ddot{T}a(?) + \dot{\bar{H}})?$.

3) Fluochlor $= \begin{cases} \dot{R}R\bar{F}l + 3\dot{R}\begin{cases}\ddot{N}b\\ \ddot{I}l\end{cases} \\ \dot{R}R\bar{F}l + 6\dot{R}\begin{cases}\ddot{N}b\\ \ddot{\bar{I}}l.\end{cases} \end{cases}$

b) *Fergusonit-Gruppe.*

4) Fergusonit $= \dot{Y}, \dot{C}e, \dot{Z}r, \ddot{T}a(?)$.

c) *Columbit-Gruppe.*

5) Columbit.
Varietäten:

α. Bayrischer Columbit $= \dot{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{P}p_3 \\ \ddot{N}b_3. \end{array} \right.$

β. Amerikanischer / Ilmenscher Columbit $= \dot{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b_3 \\ \ddot{U}_3 \\ \ddot{P}p_3. \end{array} \right.$

6) Polykras $= \dot{Z}r, \dot{F}e, \dot{U}, \dot{C}e, \ddot{T}i, \ddot{T}a$ (?).

7) Ytteroilmenit $= \dot{R} \left\{ \begin{array}{l} \ddot{I}l \\ \ddot{T}i. \end{array} \right.$

8) Samarskit $= \dot{R}_2 \ddot{N}b$.

d) *Ytterotantalit-Gruppe.*

9) Ytterotantalit $= \dot{R}_2 \ddot{T}a$.

10) Euxenit $= \dot{Y}, \dot{U}, \ddot{T}i, \ddot{T}a$ (?).

B. Verbindungen tantalähnlicher Säuren mit $\dot{R}$ und $\dddot{R}$.

e) *Aeschynit-Gruppe.*

11) Aeschynit $= 2\, \dot{R} \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b \\ \ddot{T}i \end{array} \right. + \dddot{R} \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b_3 \\ \ddot{T}i_3. \end{array} \right.$

f) *Tantalit-Gruppe.*

12) Tantalit.
Varietäten:

α. Siderotantal $= \dot{R}_2 \ddot{T}a_3 + \dddot{R} \ddot{T}a_3$.
Syn. Kimito-Tantalit, Tamela-Tantalit.

β. Kassiterotantal $= (\dot{R}_2 \ddot{T}a_3 + \dddot{R} \ddot{T}a_3) + x \left\{ \begin{array}{l} \ddot{S}n \\ \dddot{W}. \end{array} \right.$
Syn. Finbo-Tantalit, Broddbo-Tantalit.

C. Verbindungen von Tantalaten mit Silicaten.

13) Wöhlerit = $\dot{Zr}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Na}$, $\ddot{Si}$, $\ddot{Ta}$(?).

XXVIII.
Ueber die Identität von Arkansit und Brookit.

Von

R. Hermann *).

Kürzlich erhielt ich einige neue Mineralien von Hot-Spring-County in Arkansas in Nordamerika, die von Shepard: Arkansit, Ozarkit und Shorlamit benannt worden sind. — Was den Arkansit anbelangt, so muss ich bemerken, dass er identisch ist mit Brookit, obgleich die Form beider Mineralien auf den ersten Blick ganz verschieden zu sein scheint.

Das Exemplar von Arkansit, welches ich besitze, bebesteht aus einer Druse von Krystallen lichtgrauen Quarzes, die übersäet ist mit erbsengrossen Krystallen eines schwarzen Minerals. Dieses ist der Arkansit.

Die Krystalle finden sich meist einzeln, mitunter auch verwachsen. Ihre Farbe ist schwarz; undurchsichtig, Metallglanz, Härte des Feldspaths, Spec. Gew. 3,79.

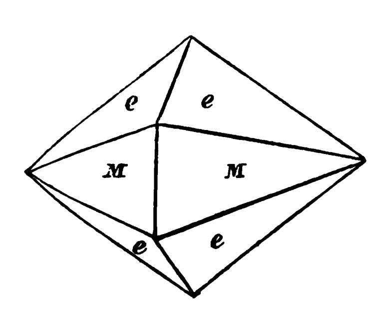
Die Krystalle scheinen auf den ersten Blick aus Hexagonal-Dodecaëdern zu bestehen. In der That schwanken die Winkel der Seitenkanten dieses scheinbaren Dodecaëders nur um $\frac{1}{2}$ Grad. Sie betragen nämlich 100° 30′—101°. Bei genauerer Untersuchung zeigen aber zwei gegenüberliegende Flächen-Paare Spuren von Spaltbarkeit, die an den Andern nicht zu bemerken ist; auch sind diese der Spaltungs-Richtung parallelen Flächen stets glänzender als die andern. Ferner zeigen mehrere Krystalle Spuren von Zuschärfung der Endecken durch zwei auf gegenüberliegende Endkanten aufgesetzte Flächen. Diese Krystalle können daher nicht in das 3- und 1axige System ge-

---

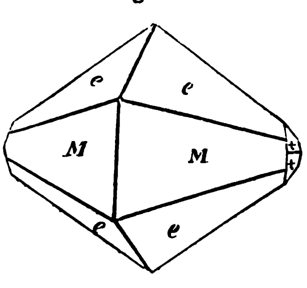
*) Vergl. Rammelsberg in Pogg. Annal. LXXVII, 586, im Auszuge dessen 4. Supplement zum Handwörterbuche S. 271. D. Red.

ıören, sondern müssen dem 1- und 1axigen zugezählt werden. ;ie bestehen aus Kombinationen eines Rhomben-Oktaëders *e* mit inem vertikalen Prisma *M* und dem sehr untergeordnet aufretenden Längsprisma *t*.

Figur 6.



Figur 7.



Die Abmessungen ergaben:
Oktaëder $e = (2\,a : b : c) = 101^\circ, 135^\circ\ 30', 94^\circ$.
$M = (a : b : \infty\, c) = 100^\circ\ 30'$.

Diese Winkel stimmen sehr genau mit denen des Brookits iberein.

Als Resultat der Analyse des Arkansits erhielt ich:

Titansäure	96,50
Eisenoxyd	1,00
Uranoxydul	Spuren
Kieselsäure, Gangart	2,50
	100,00.

XXIX.

Ueber den Nilschlamm.

Von

Lajonchère, Payen und *Poinsot.*

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 46.)

Erste Analyse ausgeführt von Lajonchère. Die überchickte Probe bestand aus unregelmässigen Stücken, die sich eicht in Pulver verwandeln lassen, sich seifenartig anfühlen und

in ihrer Masse glänzende Pünktchen enthalten. Sie klebt e wenig an der Zunge und besitzt einen scharfen, salzigen G schmack. Ihr specifisches Gewicht = 2,5, mithin den verschi denen Ackerbodensorten ähnlich.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, nimmt sie eine rothe Farbe und verliert Wasser und organische Substanz.

In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, entwickelt deutlich alkalisch reagirende Dämpfe.

1,638 Grm. Nilschlamm, 1,541 Grm. getrockneter Substa entsprechend, gaben 3 Kubikcentimeter Gas bei 19° Temperat und 756,5 Millimeter Barometerstand, was 3,43 Milligramm a 1,638 Grm. Normalsubstanz oder 2,22 Th. auf 1000 Th. g trockneter Substanz entspricht. Der ursprüngliche Nilschlam enthält demnach in 1000 Theilen 2,10 Th. Stickstoff.

Diese Zahlen zeigen, dass der Nilschlamm der Ackerer ziemlich gleichkommt.

Durch vorsichtiges Einäschern der bei 105° getrocknet Substanz verlor dieselbe 4,75 p. C. organische Substanz. D stickstoffhaltige organische Substanz enthält demnach 4,67 p. Stickstoff.

Die in Wasser lösliche Substanz wurde ausgezogen, um d Menge des darin enthaltenen Stickstoffs bestimmen zu können

100 Grm. Nilschlamm gaben beim Behandeln mit eine Liter Wasser bei 100° eine Lösung, die beim Abdampfen i Wasserbade 0,866 Grm. Rückstand hinterliess, der 23 p. organische Substanz enthielt.

0,237 Grm. trockne Substanz gaben mit Kupferoxyd ve brannt 5 Kubikcentimeter Gas bei 19° Temperatur und 760 Millimeter Barometerstand, was 0,00573 Grm. Stickstoff, od 0,019 Grm. auf 0,866 Grm. lösliche Substanz, die in 100 T des getrockneten Schlammes enthalten ist, entspricht.

Die Substanz dieser zweiten Analyse enthält 2,19 p. Stickstoff.

Daraus folgt, dass in der organischen Substanz des Ni schlammes die Gesammtmenge des in dem Schlamm enthalten Stickstoffes befindlich ist.

Die Analyse der mineralischen Bestandtheile gab folgen *Resultate:*

In Wasser löslicher Theil	Kieselerde	0,05
	Wasser	4,75
	Organ. Substanz	4,85
	Chloralkalien	0,65
In Salzsäure löslicher Theil	Eisenoxyd	11,90
	Thonerde	21,65
	Kohlens. Kalk	3,85
	Kohlens. Talkerde	2,05
In Wasser und in Säure unlöslicher Theil	Kieselerde	46,55
	Thonerde	3,70

Zweite Analyse, ausgeführt von ***Payen*** *und* ***Poinsot.***
e zur Analyse verwendete Probe war von **Brongniart** und ecaisne übergeben worden.

Sie erschien als feines Pulver, in welchem gelbe Blättchen n Glimmer zu bemerken waren. Mit Wasser gemischt, wurde :l davon aufgenommen und eine etwas plastische Masse geldet.

Beim Glühen in einem verschlossenen Gefässe bildeten sich kalisch reagirende Dämpfe; an der Luft geglüht, blieb ein thlicher Rückstand.

100 Th. dieser Substanz enthielten:

Wasser	3,25
In Wasser lösliche organ. Substanzen	0,35
In Wasser unlösliche organ. Substanzen	4,46
Chlormetalle der Alkalien	0,07
Schwefelsaurer Kalk	0,37
Kohlensaurer Kalk	6,33
Talkerde und kohlensaure Kalkerde	4,09
Kieselerde	54,27
Thonerde	10,77
Eisenoxyd	13,18
Kalk	2,86
	100,00.

Es ist bemerkenswerth, dass der Nilschlamm keine Spur ines phosphorsauren Salzes enthält.

XXX.
Analyse des als Viehfutter angewendeten Runkelrübenzuckersyrups.

Von

Payen, Poinsot und **Brunet.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 48.)

100 Th. des gewöhnlichen Runkelrübenzuckersyrups enthalten:

Wasser	21,74
Asche	12,58
Stickstoff	1,47

100 Th. trocknen Syrups enthalten demnach:

Asche	16,07
Stickstoff	1,89

Zusammensetzung der Asche.

Kohlensaures Kali, Kohlensaures Natron	77,10
Chlorkalium und Chlornatrium	12,54
Schwefelsaures Kali	2,23
Kohlensaurer Kalk	6,95
Kohlensaure Talkerde	0,94
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd	0,17
Kieselerde	0,07
	100,00.

Die getrocknete organische Substanz enthält folglich nach Abzug der Asche 2,25 p. C. Stickstoff.

XXXI.

[U]eber die Zusammmensetzung und die Anwendung der Erdäpfel (Helianthus tuberosus).

Von

Payen, Poinsot und *Fery*.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVI, 434.*)

Da die älteren Analysen der Erdäpfel (*Topinambour*) einigen eifel in uns rege machten, so glaubten wir, dieselben von uem vornehmen zu müssen, um besonders ihren Werth als hrungsmittel für den Menschen und für das Vieh festzustellen.

Ausserdem wollten wir den Einfluss prüfen, den ein ge- ıser Dünger — die phosphorsaure Talkerde — auf ihre Zu- ommensetzung ausüben könnte, da derselbe auf ihre Entwickelung ıserordentlich günstig eingewirkt hatte.

Die Erdäpfel, die wir zu unseren Versuchen anwendeten, ren aus der Gegend von Grenelle, aus einem sandigen und telmässigen Boden.

Bei der Bestimmung des Wassers und der trocknen Substanz iielten wir folgende Resultate:

Fixe, organische und mineralische Bestandtheile	26,96
Wasser	76,04
	103,00.

Die getrocknete Substanz hinterliess nach vorsichtigem Ver- ınnen 4,24 p. C. Asche. 100 Th. dieser Substanz gaben bei r Verbrennung 2,46 Th. Stickstoff. Die Details der Analyse d folgende:

1,88 Grn. Substanz gaben 35 Kubikcentimeter Stickstoff i 15° Temperatur und 75,47 Millimeter Barometerstand.

Diese Menge ist mehr als das Doppelte von der, die man n getrockneten Kartoffeln, und etwas mehr als diejenigen, elche man von den Cerealien, den Waizen nicht ausgeschlossen, hält.

Aus 100 Th. getrockneter Erdäpfel wurden 0,87 Gr. fette ıbstanzen ausgezogen; die eine derselben war flüssig, die an- ere bei *gewöhnlicher Temperatur* ziemlich fest. Dieses Ver-

hältniss ist das doppelte von dem, das man in den getrockneten Kartoffeln antrifft.

Als wir vorher geschnittene und gewaschene Erdäpfel acht Tage lang mit Salzsäure digerirten, die mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt worden war, und die Masse unter Zusatz von Wasser fünfmal auspressten, so erhielten wir eine Flüssigkeit, aus welcher Alkohol 1,56 p. C. getrocknetes Pektin fällte.

Der unlösliche Rückstand wurde acht Tage lang mit einer verdünnten Ammoniaklösung in Berührung gelassen, dann ausgepresst, mit Wasser ausgewaschen, das Ablaufende mit der ersten Flüssigkeit vereinigt, das Liquidum nach dem Abdampfen mit Essigsäure ein wenig übersättigt und darauf abfiltrirt. Auf dem Filter blieb gallertartige Pektinsäure, deren Quantität nach dem Waschen und Austrocknen 3,76 p. C. betrug.

Trockne, mit Aether vollständig erschöpfte Substanz wurde mit Alkohol von 85 und von 60 p. C. gewaschen. Wir erhielten auf diese Weise die rohe zuckerhaltige Substanz, gemengt mit Chlorkalium und einer kleinen Menge eines stickstoffhaltigen Körpers. Die zuckerhaltige Substanz macht 68 p. C. vom Gewicht der trocknen Substanz aus, diess entspricht 16 p. C. Krümelzucker in 100 Theilen der normalen Erdäpfel.

Durch diese beträchtliche Quantität an Zucker wurden wir veranlasst, die Genauigkeit der erhaltenen Zahl durch andere Bestimmungsmittel zu controliren. Wir wendeten ein Kilogrm. Erdäpfel an und verwandelten durch Gährung den Zucker in Alkohol. Zu diesem Zwecke wurden die Erdäpfel zerrieben und der Brei ausgepresst; der Saft hatte eine Dichtigkeit von 11° Baumé. Das zurückbleibende Mark wurde durch wiederholtes Waschen und Auspressen vollständig erschöpft. Die zusammengegossnen Flüssigkeiten wurden mit Bierhefe gemischt, und an einem Orte, an welchem die Temperatur 20° betrug, zum Gähren hingestellt. Nach beendigter Gährung wurde der Alkohol abdestillirt. Wir erhielten auf diese Weise von einem Kilogrm. Erdäpfel 67,92 Grm. absoluten Alkohol, entsprechend 147 Grm. oder 14,7 p. C. Krümelzucker.

Während der Gährung des Erdäpfelsaftes beobachteten wir eine Erscheinung, die in gewisser Beziehung die Wichtigkeit dieser Anwendung der Erdäpfel erhöhen könnte. Während dieser Gährung entwickelte sich nämlich eine beträchtliche Menge von Hefe.

Das Verhältniss der erzeugten Hefe betrug 50 Grm. auf jedes
ogrm. Die erwähnte Eigenschaft des Erdäpfelsaftes könnte
: Gährung der Erdäpfel weit ökonomischer, als die derjenigen
ckerhaltigen Substanzen machen, die man zur Alkoholdarstellung
wendet, da sich bei letzteren die Hefe nicht vermehrt und man
i jeder neuen Operation neue Mengen von Hefe zusetzen muss.

Nachdem das Verhältniss der zuckerhaltigen Substanz in
n Erdäpfeln bestimmt worden war, fanden wir darin eine
ımmiähnliche Substanz, Albumin und zwei andere stickstoff-
ıltige Körper. Zuletzt bestimmten wir auf die gewöhnliche
'eise die Quantitäten des Inulins und der Holzfaser.

Die von uns analysirten Erdäpfel waren mit dem oben er-
ähnten Dünger gedüngt worden. Es war von Wichtigkeit, die
tur und die Verhältnisse der in diesen Knollen enthaltenen
ineralischen Bestandtheile zu bestimmen. Die Analyse der
sche wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

Unsere Analysen gaben folgende vergleichende Resultate:

		Analyse von Erdäpfeln, die mit phosphors. Ammoniak-Talkerde gedüngt worden waren.	Analyse von Erdäpfeln, die auf dem Markte gekauft worden waren.	
Unlösl. ubstan- n43,15	Kieselerde	2,0	6,95	33,80
	Kohlensaurer Kalk	4,12	10,23	
	Kohlensaure Talkerde	1,94		
	Phosphors. Kalk- u. Talkerde	33,59	16,62	
	Thonerde	1,44		
ösliche Salze 56,85	Chlorkalium	8,36	10,75	66,20
	Schwefelsaures Kali	11,16	10,66	
	Phosphorsaures Kali	28,40	8,45	
	Kohlens. Kali u. Spuren v. Natron	8,93	36,34	

Bei Vergleichung der Resultate beider Analysen findet man,
ıss die Zusammensetzung der Asche in beiden Fällen nur bei
n phosphorsauren Salzen differirt. Bei der zweiten Analyse
doch bilden die phosphorsauren Salze immer noch das Viertel
m Gesammtgewichte der Asche, woraus hervorgeht, dass die
däpfel die Eigenschaft haben, die phosphorsauren Salze ener-
sch dem Boden zu entziehen, und dass sie unter bestimmten
rhältnissen selbst eine sehr grosse Menge dieser Salze auf-
hmen können.

Die Erdäpfel enthalten demnach im normalen Zustande:

Wasser	76,04
Krümelzucker	14,70
Albumin und zwei andere stickstoffhaltige Substanzen	3,12
Cellulose	1,50
Inulin	1,86
Pektinsäure	0,92
Pektin	0,37
Fette Substanz und ätherisches Oel	0,20
Salze	1,29
	100,00.

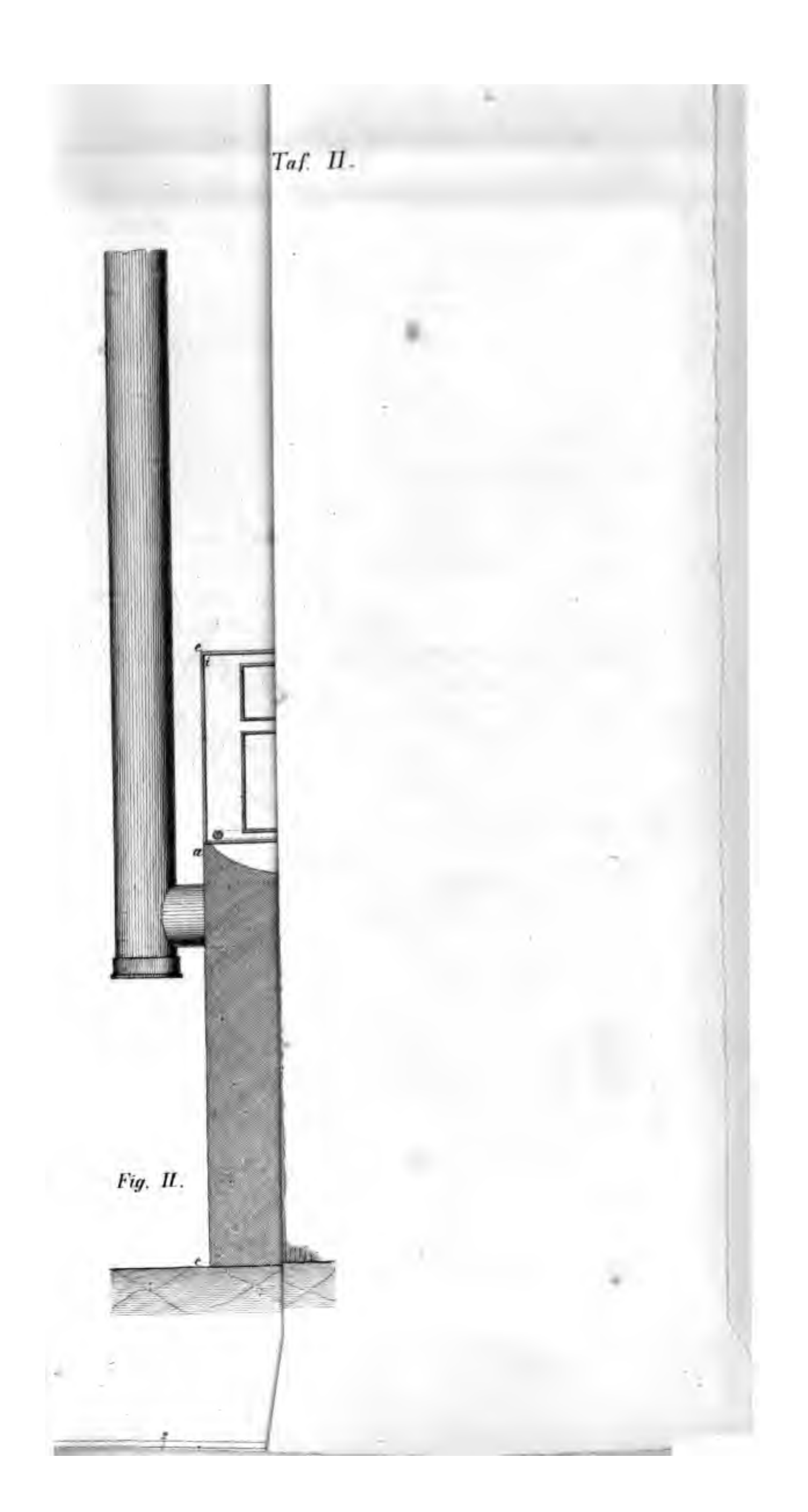
Die Erdäpfel enthalten ausserdem eine kleine Menge einer violett gefärbten Substanz, die in dem Gewebe unter der Epidermis ihren Sitz hat. Diese Substanz wird durch Mineralsäuren roth gefärbt und aufgelöst. Essigsäure hat wenig Wirkung auf dieselbe. Durch Ammoniak wird sie braungrün gefärbt.

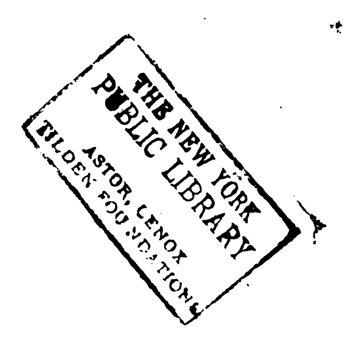
Die Knollen der analysirten Erdäpfel enthalten in 100 Gewichtstheilen 23,96 Theile Nahrungssubstanz, die an stickstoffhaltigen, fetten und zuckerhaltigen Körpern und an phosphorsauren Salzen reicher ist, als die der Kartoffeln.

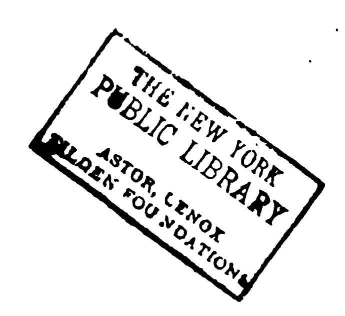
Die Erdäpfel enthalten kein Stärkemehl; da die damit verwandten Substanzen (Krümelzucker, Inulin und Gummi u. s. w.) sehr leicht löslich und verdaulich sind, so sieht man die Nothwendigkeit ein, die Erdäpfel mit derberen und weniger nassen Nahrungsmitteln, wie z. B. mit trocknem Futter, Kleie, Schrot u. s. w. zu mengen.

Die so leicht auszuführende Gährung des Erdäpfelsaftes könnte in gewissen Gegenden zur Darstellung von Alkohol benutzt werden. Die Vermehrung der Hefe bei dieser Gährung die bis zu 50 Grm. auf jedes Liter des Saftes gehen kann, wäre ein günstiger Nebenumstand dieser Alkoholgewinnung.

Die allgemeinste Anwendung, die von den trocknen Erdäpfeln zu machen wäre, würde aber die sein, sie mit dem Futter der Schweine, der Melkkühe, der zur Mästung bestimmten Thiere u. s. w. zu vermischen. Ihre merkwürdige Eigenschaft aus der atmosphärischen Luft einen grossen Theil ihrer stickstoffhaltigen organischen Nahrung aufzunehmen, und dem Boden Alkalisalze und phosphorsaure Erden zu entziehen, machen sie besonders zum Futter für die Pflanzenfresser geeignet, welche durch ihre Excremente dem Boden das durch die Vegetation der Erdäpfel entzogene, wiedererstatten.


Taf. II.
Fig. II.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS



XXXII.

Ueber die Natur des Ozons.

Von

Dr. ***Osann.***

Die Untersuchung über die Natur des *Ozons* gehört gegen-
rtig zu denen, welche für den allgemeinen Theil der Chemie
chtige Ergebnisse zu liefern in Aussicht stellt. Wenn der
össere Theil der Chemiker sich dadurch ein Verdienst erwirbt,
ss er zusammengesetzte Körper analysirt und neue Verbin-
ngen hervorzubringen sucht und hierdurch den Umfang der
issenschaft erweitert, so muss es noch in einem höheren
ade dankenswerth erscheinen, wenn ein anderer Theil Arbeiten
ternimmt, welche mehr im Mittelpunkte der Wissenschaft lie-
n und uns über die innere Beschaffenheit der Körper belehren.
rade in dieser Beziehung ist nun das Ozon ein ganz beson-
rs bemerkenswerther Gegenstand. Längst war der eigenthüm-
he Geruch bekannt, welchen aus Metallspitzen ausströmende
schinenelektricität entwickelt. Man hatte ihn als eine Eigen-
ümlichkeit der Elektricität aufgeführt. So wie der Funke für's
uge, so sollte dieser Geruch eine charakterisirende Eigenschaft der
lektricität für das Geruchsorgan sein. Aus dieser Reihe spe-
fischer Eigenschaften trat er hervor, als Schönbein fand,
ss er auch entsteht, wenn Wasser durch den elektrischen
trom mittelst Drähten von Platin oder Gold zersetzt wird, und
ss er mit dem an der positiven Elektrode sich entwickelnden
auerstoffgas auftrete. Jetzt konnte nicht mehr die Rede davon
sein, dass dieser Geruch in einer Reizung der Geruchsorgane
durch die Elektricität seinen Grund habe, sondern er musste in
etwas Materiellem nachgesucht werden. Dieser Gegenstand wurde
noch zu einem allgemeineren Gesichtspunkte erhoben, als es
demselben Chemiker gelang, Ozon auch auf rein chemischem

Wege darzustellen. Er fand nämlich, dass atmosphärisch
wenn sie über Phosphorstücke von reiner Oberfläche
wird, ebenfalls Ozon erzeugt. Diese Erzeugung von Oz
zugleich mit einer starken Bildung von phosphoriger Säur
bunden und im Dunkeln beobachtet man ein starkes Le
des Phosphors. Auch kann Ozon erzeugt werden, wei
menge von Sauerstoffgas mit Wasserstoffgas oder von Sau
gas mit kohlensaurem Gas über reine Phosphorstücke
werden.

Fasst man die Erscheinungen des Ozons in ihrer Allg
heit auf, so bieten sich drei Möglichkeiten über die Natur
Stoffes dar. Das Ozon ist entweder ein den Salzbilder
licher Stoff, wie Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w., oder
ein zusammengesetzter Körper, oder es ist eine allotr
Modification eines bestimmten Körpers. — Was zuvörde
Annahme betrifft, dass das Ozon ein einfacher Stoff sei, s
sich zu Gunsten dieser Annahme sein energisches Auftret
führen. Ich führe hier ausser den bekannten Reaktion
Ozons, welche denen der Salzbilder entsprechen, noch f
an. Bringt man in eine Flasche, welche Ozon enthält, Ka
stärke, so verschwindet der Ozongeruch und die Stärke
einen Geruch nach Aepfeln an; bringt man Holzessig in
Ballon mit stark ozonisirter Luft, so verschwindet der
und es verliert die Atmosphäre die Eigenschaft, Jodkalium
zu schwärzen. Gegen dieselbe sprechen hingegen folgen
stände. Aus erwärmten Flüssigkeiten erhält man kein
auch verliert sich der Ozongeruch, wenn die Metallspitz
wärmt werden, aus welchen die Elektricität der Maschin
strömt. Nun besitzen wir aber kein diesem Verhalten a
Beispiel unter den einfachen Körpern. Wir wissen wohl
die einfachen Körper durch Wärme ausgedehnt, und das
durch ihre Elasticität vermehrt wird, aber es findet kein
änderung ihrer qualitativen Eigenschaften statt, zu welch
Geruch zu rechnen ist. Es wird diese Ansicht ferner dur
gende Umstände unwahrscheinlich. Das Ozon tritt bei d
setzung des Wassers durch den Strom an der positiver
auf. Dem Gesetze der Elektrolyse gemäss muss es i
Flüssigkeit, aus welcher es ausgeschieden wird, mit ein
dern Körper verbunden sein, welcher bei der Zersetzung

negativen Seite auftreten müsste. Fängt man nun aber die Bestandtheile des Wassers getrennt auf, so erhält man an der positiven Seite Sauerstoffgas von Ozongeruch, an der negativen aber nur Wasserstoffgas. Es scheidet sich also an der negativen Elektrode kein besonderer Körper aus, mit welchem das Ozon als verbunden angenommen werden könnte. — Es wäre jedoch möglich, dass das Ozon mit dem Wasserstoff verbunden sich im Wasser befände. In diesem Falle müsste sich bei der Zersetzung einer ozongebenden Flüssigkeit im Verhältniss zum Sauerstoff mehr Wasserstoff entwickeln, als in dem Falle, in welchem ozonfreies Sauerstoffgas entwickelt wird. Hierüber fehlen uns noch aufklärende Versuche.

Ich komme jetzt zu der Ansicht, nach welcher das Ozon ein zusammengesetzter Körper ist. Da wir zusammengesetzte Körper besitzen, welche in ihren Reaktionen denen des Ozons entsprechen, wie z. B. die Untersalpetersäure, so liesse sich gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht keine Einwendung machen. Es wäre nur die Frage, von welcher Art die Zusammensetzung sein dürfte. Nachdem man gefunden hat, dass Stickstoff zur Bildung des Ozons nicht nothwendig ist, und Schönbein gezeigt hat, dass zur Bildung des Ozons Sauerstoff und Wasser unerlässlich verlangt werden, so hat sich derselbe Gelehrte für die Ansicht erklärt, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sei, jedoch ein anderes als das von Thenard entdeckte, also ein drittes Oxyd des Wasserstoffs. — Bei Erwägung dieser Ansicht würde zuvörderst die Frage in Betracht kommen: giebt es Verbindungen des Sauerstoffs, in welchen derselbe dem Ozon entsprechende Reaktionen zeigt? Sehen wir uns in dieser Beziehung etwas um, so finden wir bald, dass das Wasserstoffhyperoxyd Thenard's folgende Eigenschaften mit dem Ozon gemein hat. Beide Substanzen bleichen organische Körper, beide werden durch eine Anzahl organischer Körper zerstört, beide wandeln manche Oxyde in Superoxyde und niedere Säuren in höhere um, wie z. B. schwefelichte Säure in Schwefelsäure. Der Sauerstoff, so wie er in den Hyperoxyden mancher Körper vorkommt, hat überdiess ein dem Ozon entsprechendes Verhalten. Jodkaliumstärke mit ihm zusammengebracht schwärzt sich, Guajaklösung wird gebläut, gelbes Blutlaugensalz wird in rothes verwandelt und Schwefel- und Jodwasserstoff wird zersetzt. Eben

so wirkt Platinschwamm gesättiget mit Sauerstoff und noch mehr Platinmohr, besonders solcher, welcher durch Zersetzung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Weingeist erhalten worden ist. Auch die Wirkung dieser Substanzen auf Oxal-, Ameisensäure, Weingeist und Aether ist der des Ozons entsprechend. — Endlich hat das Auftreten des Ozons als zusammengesetzter Körper an der positiven Elektrode an sich nichts Widersprechendes. Es werden die Oxyde durch den elektrischen Strom nicht immer blos in Sauerstoff und Metall zerlegt, sondern manche auch in Hyperoxyde und Metalle.

Es ist nun noch die dritte Ansicht zu erwähnen, dass Ozon nichts Anderes als eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs sei. Nachdem es ausser Zweifel gesetzt ist, dass ein und derselbe Körper bei unveränderter Zusammensetzung doch verschiedene Zustände annehmen kann, in welchen er in seinen Eigenschaften wesentlich modificirt erscheint, so musste die Frage entstehen, ob nicht auch das Ozon nur als eine Modifikation des Sauerstoffs zu betrachten sei. Diese Ansicht hat an sich nichts, was im Widerspruche mit den Erfahrungen steht, und gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man erwägt, dass die Lehre von den allotropischen Modifikationen sich noch mehr ausdehnen lässt, als man es bisher that. Ich will in dieser Beziehung nur auf einen Punkt aufmerksam machen. Schon längst hatten die Chemiker bei den Körpern, welche Gasform annehmen können, einen Unterschied in ihrer Wirkung gemacht. Man weiss, dass sie im Momente, in welchem sie sich aus ihren Verbindungen ausscheiden, sehr kräftig einwirken können, während ihre chemische Wirksamkeit oft null wird, wenn sie einmal den gasförmigen Zustand angenommen haben. Wie wirkt z. B. der Wasserstoff im Moment seiner Ausscheidung desoxydirend und welche geringe desoxydirende Kraft besitzt er im gasförmigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur. Um den ersten Zustand von letzterem zu unterscheiden, bedient man sich des Ausdruckes: der Körper wirke in *statu nascenti*. So wie man bei dem Eisen einen aktiven und passiven Zustand unterscheidet, so könnte man passender vielleicht auch die zwei eben bezeichneten Zustände mit aktiv und passiv benennen und sie als allotropische Zustände ansehen. Als Versuche, welche zu Gunsten dieser Ansicht *sprechen*, lassen sich folgende anführen. De la Rive fand,

dass durch die bekannten Mittel trocken gemachtes Sauerstoffgas, durch welches fortwährend elektrische Funken geschlagen werden, Ozon giebt. Dieser Versuch ist mit gleichem Erfolge von Berzelius, Erdmann und Marchand wiederholt worden. Dass durch Einwirkung von Imponderabilien dergleichen Modifikationen hervorgebracht werden können, ist nicht allein sehr wahrscheinlich, sondern auch bereits in Beziehung auf das Licht durch Thatsachen ausser Zweifel gesetzt. Es ist nämlich ermittelt worden, dass Chlorgas, welches eine Zeit lang der Einwirkung des Lichts ausgesetzt worden war, nunmehr die Eigenschaft erlangt hat, sich auch im Dunkeln mit Wasserstoffgas zu verbinden, eine Vereinigung, welche bekanntlich ohne diese vorhergegangene Einwirkung nur durch unmittelbaren Einfluss des Lichts erfolgt. Man hat auch die leicht oxydirende Wirkung des Ozons auf Silber, Jod, Bleioxyd u. s. w. hierher gerechnet. Diese Fälle können jedoch eben so sehr zu Gunsten dieser Ansicht angeführt werden, als zu Gunsten der, dass das Ozon nichts Anderes als ein Oxyd des Wasserstoffs sei. Schönbein hat gegen diese Ansicht eingewendet, dass bis jetzt noch kein Beweis geliefert sei, dass die Mittel, welche wir zur Entfernung der Feuchtigkeit in Gasen anwenden, auch wirklich sie vollkommen entfernen, es sei daher wohl möglich, dass das von uns für völlig trocken gehaltene Sauerstoffgas doch noch Feuchtigkeit enthalte. Es ist deswegen die Möglichkeit gegeben, dass in dem für absolut trocken gehaltenen Sauerstoffgas sich durch Elektrisiren ein Oxyd des Wasserstoffs bilden könne.

Ich kann hierbei nicht unerwähnt lassen, dass die Bildung des Ozons bei Leitung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas und eben so von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas über Phosphor ein sehr wichtiges Moment zur Beurtheilung der Entstehung desselben abgiebt. Es leuchtet ein, dass eine genaue Analyse der hierbei stattfindenden Erscheinungen uns Aufschluss über die Natur des Ozons geben wird. Zeigen sich die Gasarten unverändert, nachdem sie über den Phosphor hinweggegangen sind, so tritt hervor, dass das Ozon nur eine unter den gegebenen Umständen erzeugte Modifikation des Sauerstoffs sein kann.

Ich komme jetzt zur Beschreibung einiger Versuche, welche ich selbst *über das Ozon* angestellt habe. Zuvor will

ich jedoch den Apparat beschreiben, dessen ich mich zur Darstellung des Ozons bediene. Er besteht in einer **Woolfischen** Flasche, welche mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erfüllt ist und in welche noch Stücke dieses Salzes eingelegt worden sind. Von oben herab sind in die Flüssigkeit zwei Platinstreifen eingelassen, deren obere Enden über die Flaschen hinausgehen und mit einer Säule verbunden werden können. So wie die Verbindung hiermit erfolgt ist, wird die Flüssigkeit zersetzt. Es entwickelt sich an der positiven Elektrode Sauerstoffgas, hingegen setzt sich an der negativen metallisches Zink ab. Das sich entwickelnde Sauerstoffgas ist ozonhaltig, da das schwefelsaure Zinkoxyd zu den Salzen gehört, deren Auflösungen in Wasser, hydroëlektrisch zersetzt, Ozon entwickeln. Das sich entwickelnde ozonhaltige Sauerstoffgas kann nun mit einer *S* förmig gebogenen Glasröhre beliebig in Gefässe eingeleitet und aufgefangen werden. Diess Verfahren ist der Darstellung mit Phosphor vorzuziehen, indem es nur Sauerstoffgas mit Ozon giebt.

Ozonisirte Luft bereitet durch Hindurchleiten von atmosphärischer Luft über Phosphorstücke wurde in eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge geleitet. Es bildete sich ein gelber Niederschlag. Derselbe wurde auf's Filter gebracht und gehörig ausgewaschen. Beim Trocknen nahm er eine etwas röthliche Farbe an. Er wurde mit Essigsäure übergossen. Ueber Nacht hatte er sich bis auf eine Spur (braunes Bleioxyd) aufgelöst. Ich bemerke, dass dieser Körper auch durch den eben angegebenen hydroëlektrischen Apparat aus einer Auflösung von Bleioxyd in Kali erhalten wurde. Nachdem dieser Körper getrocknet worden war, wurden 0,0661 Grm. davon abgewogen und in einer Glasröhre mit gereinigtem Wasserstoffgas unter Anwendung von Wärme reducirt. Es blieben zusammengeschmolzene Kügelchen von metallischem Blei zurück. Das Gewicht derselben war 0,0627 Grm. entsprechend 94,85 p. C. Blei. — Ueber die Bildung dieses Körpers lassen sich zwei Ansichten aufstellen. Der
oer ist entweder Ozonblei, d. h. eine Verbindung von Blei
Ozon, als selbständigen Körper, gleichviel ob man ihn als
ch oder zusammengesetzt betrachtet, oder das Ozon ver-
et sich mit dem Kali, schwächt hierdurch die Verwandtschaft
Bleioxyd und dieses scheidet sich jetzt aus. Es ist also

die Frage: ist der ausgeschiedene Körper Bleioxyd oder Ozonblei? Hierüber kann nur die Analyse Auskunft geben. Vergleicht man das Ergebniss der Analyse mit der Zusammensetzung des Bleioxyds, so weicht es davon ab, indem das Bleioxyd (PbO) nur 92,86 p. C. Blei enthält. Es leuchtet jedoch ein, dass ein einzeln dastehender Versuch hierüber nicht entscheiden kann. Ich sah mich daher nach einem andern Körper um, mit dem ein entsprechender Versuch angestellt werden konnte. Hierzu wählte ich die ammoniakalische Auflösung, welche man erhält, wenn man salpetersaures Silber-Oxyd mit Ammoniak versetzt. Durch diese Auflösung wurde ozonisirte Luft geleitet, erhalten durch atmosphärische Luft, welche über Stücke Phosphor geführt worden war. Es entstand ein schwarzer Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt und getrocknet. Er stellte in diesem getrockneten Zustande ein schwarzes Pulver dar. Hiervon wurden nun nach vorhergegangener scharfer Trocknung 0,1888 Grm. abgewogen. Hierauf wurden diese unter Mitwirkung von Wärme in einer Glasröhre mit Wasserstoffgas reducirt. Es reducirte sich ungemein leicht. Ich erhielt 0,1842 Grm. reducirtes Silber, welches, unter der Voraussetzung, dass der vorliegende Körper Silberoxyd sei, 97,56 p. C. Silber und 2,44 p. C. Sauerstoff giebt. Diese Zusammensetzung entspricht keinem der bekannten Silber-Oxyde, indem Silberoxydul aus 96,43 Silber und 3,57 Sauerstoff besteht, Silberoxyd aus 87,1 Sr. und 6,9 S., und Silberhyperoxyd aus 87,1 Sr. und 12,9 S. Ich fand mich hierdurch veranlasst, eine grössere Menge dieses Körpers darzustellen und die Analyse mehrmals zu wiederholen. Es wurde dieser Körper auf dieselbe Weise wie vorher dargestellt und zwar diessmal in solcher Menge, dass drei Analysen damit vorgenommen werden konnten. Die Ergebnisse derselben habe ich hier zusammengestellt, wobei ich bemerke, dass ich wegen der Ungewissheit über die Natur des Ozons das am Silber Fehlende mit Ozon-Sauerstoff benannt habe.

	Angew. Menge der Substanz.	Gewicht n. d. Reduktion.	Silber in Proc.	Ozon-Sauerstoff in Proc.
1)	0,4142 Grm.	0,4010	97,29	2,71
2)	0,5777 „	0,5624	97,35	2,65
3)	0,5180 „	0,5035	97,20	2,80

Im Mittel ist daher die Zusammensetzung 97,28 Silb 2,72 Ozon-Sauerstoff, ein Zahlenverhältniss, welches dem

enthaltenen, 97,56 Sr. und 2,44 S. insoweit entspricht, dass an der Richtigkeit dieser Analyse nicht mehr gezweifelt werden kann.

Fassen wir diese Zahlenverhältnisse ins Auge und fragen wir: was lässt sich aus ihnen für ein Ergebniss in Betreff der über die Natur des Ozons ausgesprochenen Möglichkeiten ziehen, so tritt Folgendes hervor. Ist das Ozon eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs, so muss das Atomgewicht desselben mit dem des Sauerstoffs gleichwerthig sein, ist es hingegen ein Oxyd des Wasserstoffs, so muss sein Atomgewicht mehr als das des Sauerstoffs betragen. Das Atomgewicht des Wassers ist, wenn das Gewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird, 9, und das des Wasserstoff-Hyperoxyds 17. Ist hingegen das Ozon ein eigenthümlicher Stoff, so kann das Atomgewicht eine von den angegebenen Zahlen abweichende Zahl sein. Nehmen wir an, dass die mit Silber erhaltene Verbindung aus 2 Atomen Silber und 1 Atom Ozon besteht, so erhalten wir für das Atomgewicht des Ozons die Zahl: $\frac{2{,}72.\ 2.\ 108{,}15}{97{,}28} = 6{,}0.$

Dieser Berechnung liegt das Atomgewicht des Silbers nach der Wasserstoffreihe und den neuesten Bestimmungen zu 108,15 zu Grunde. Diese Bestimmung giebt uns das Atomgewicht des Ozons abweichend von dem des Sauerstoffs und zugleich geringer als die Atomgewichte für Oxyde des Wasserstoffs sein können. Denn wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs 8 ist, so müssen nothwendig die Atomgewichte der Oxyde des Wasserstoffs höher als 8 sein.

Eine solche einzelne Bestimmung ist jedoch noch nicht entscheidend. Es war mir daher bemerkenswerth, zu untersuchen, wie die Zahlenverhältnisse der zuerst analysirten Verbindung, welche durch Zusammenbringen von Ozon mit Blei erhalten wurde, hiermit übereinstimmen würden. Das Zahlenergebniss war 94,85 p. C. Blei. Nehmen wir die fehlenden 5,15 p. C. für Ozon an, so erhalten wir, unter der Voraussetzung, dass die Verbindung aus gleichen Atomen besteht, $\frac{103{,}74\ .\ 5{,}15}{94{,}85} = 5{,}63,$ bei welcher Berechnung das Atomgewicht des Bleis zu 103,74 angenommen ist. Diese Zahl weicht von der eben erhaltenen *allerdings* etwas ab, jedoch nicht so viel, dass sie nicht bewiese,

ass dem Ozon ein bestimmtes Atomgewisht zukomme. Es ist vohl ins Auge zu fassen, dass diese Bestimmungen nicht gemacht worden sind in der Absicht, das Atomgewicht dieses Körpers zu bestimmen. Die beiden hier erhaltenen Zahlen geben uns das Atomgewicht des Ozons roh. Es muss nun späteren Versuchen vorbehalten bleiben, dasselbe in genaueren Zahlen zu erhalten. Zu den Versuchen, das Atomgewicht des Ozons in reinerer Gestalt zu erhalten, sind bereits die Einleitungen getroffen.

Diese Zusammenstellung von neuen Thatsachen will ich mit einer Bemerkung allgemeinen Inhalts schliessen. Es ist bereits eine Reihe von Jahren her, dass ich eine Untersuchung über die in der Wärme gerinnenden und in der Kälte wieder flüssig werdenden Substanzen anstellte. Wären die Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, sämmtlich einfache, so würde man sagen können, sie träten bei dem Gerinnen in eine durch die Wärme bewirkte allotropische Modifikation über. Sie sind jedoch bis auf einen Körper, den Schwefel, zusammengesetzte Stoffe. Durch Versuche, welche längst der Wissenschaft übergeben worden sind, habe ich bewiesen, dass das Gerinnen dieser zusammengesetzten Körper in der Wärme durch eine Zersetzung bewirkt werde, hervorgerufen durch eine Veränderung der Verwandschaftskräfte bei erhöhter Temperatur. Nur bei dem Schwefel liesse sich diese Erklärung nicht anwenden. Gleichwohl hatte ich durch Versuche gezeigt, dass das Dickwerden des geschmolzenen Schwefels bei erhöhter Temperatur nicht mit einer Zunahme des Eigengewichts desselben verknüpft sei. Ich hatte ermittelt, dass sich der geschmolzene Schwefel mit der Temperatur beständig ausdehnt und am Eigengewicht abnimmt, so dass das Verhältniss des Eigengewichts in den Zuständen der Dünnflüssigkeit und dem der Dickflüssigkeit 11 : 10 ist.

Diese Versuche wurden zu einer Zeit angestellt, in welcher Berzelius seine Lehre von den allotropischen Zuständen der Körper noch nicht begründet hatte. Seitdem nun aber diese ins Leben getreten ist, hat man sie auch auf die Erscheinungen des Schwefels angewendet. Eine nähere Auffassung derselben hat gezeigt, dass die Veränderung, welche der geschmolzene Schwefel erleidet, indem er beim Erkalten zuerst braun und dann gelb wird, in dem *Uebergang aus* einem allotropischen Zustande

in den andern besteht, welcher Uebergang zugleich mit ein
Veränderung in Krystallform, specifischem Gewicht und speci
scher Wärme begleitet ist. Bei dem Gelbwerden erleiden d
Schwefelkrystalle eine Verdichtung von 1,38 p. C. ihres Volumen
und sie bestehen dann aus einem Aggregat krystallinischer Theil
welche ein Eigengewicht von 2,0454 besitzen, während die Kry
stalle des erstarrten Schwefels ein solches von 1,982 haben
Wenden wir diese neueren Thatsachen auf das Dickflüssigwer-
den des geschmolzenen Schwefels an, so können wir eine sehr
einfache Hypothese für diese anomale Erscheinung aufstellen.
Wir brauchen nur anzunehmen, dass ein Theil des geschmolze-
nen Schwefels bereits in die zweite Modifikation übergegangen
sei, welche vermöge ihrer grösseren Dichtigkeit leicht ein Dick-
flüssigwerden des geschmolzenen Schwefels zur Folge haben
könnte. Hierdurch würde diese Erscheinung am Schwefel zu-
gleich mit dem Gerinnen der anderen Substanzen in Einklang
gebracht, da in der That bei diesen das Gerinnen auch nur
Folge einer ausgeschiedenen Substanz ist. Diese Erklärung
steht auch nicht im Widerspruch mit der angeführten Thatsache
dass der dickflüssige Schwefel specifisch leichter sei als der
dünnflüssige. Denn so wie bei dem Gerinnen dieser Flüssigkei-
ten, nämlich einer Auflösung des weinsteinsauren Kalks in Kali-
lauge, des Kalkzuckers, der essigsauren Thonerde u. s. w., das
Mittel, worin diese Körper aufgelöst sind, sich fortwährend durch
die Wärme ausdehnt, dabei aber ein specifisch schwererer Kör-
per, der basische weinsteinsaure Kalk, die Kalkerde oder die
Thonerde sich ausscheidet, ebenso liesse sich annehmen, dass
bei dem Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels, die
dichtere Modifikation desselben von der weniger dichten sich
trennt und die in Rede stehende Anomalie hervorbringt. Merk-
würdiger Weise stehen diese Erscheinungen mit denen des Ozons
in einem gewissen Zusammenhange, Zu den Körpern, welche
ebenfalls ein abweichendes Verhalten hinsichtlich ihrer Ausdeh-
nung durch die Wärme zeigen, gehört auch das Wasser. Es ist
hinlänglich bekannt, dass das Maximum der Dichtigkeit desselben
nicht mit seinem Nullpunkt zusammenfällt, sondern bei 4,1° C
Wärme eintritt. So wie nun der Schwefel aus einer leichteren
in eine dichtere Modifikation überzugehen vermag, so ist auch

die Möglichkeit gegeben, dass ein ähnliches Verhalten mit dem Sauerstoff stattfinden könne.

Dass diese Modifikation bei einer gewissen Temperatur eintritt, ist eine vollkommen dieser Klasse von Erscheinungen entsprechende Thatsache.

Ich würde mich zu sehr in das Hypothetische verlieren, wenn ich hier weiter ins Einzelne gehen wollte; gleichwohl leuchtet ein, dass die bekannte Anomalie, welche das Wasser hinsichtlich seiner Ausdehnung durch die Wärme zeigt, sich aus einer allotropischen Modifikation des Sauerstoffs, welche zugleich eine Verschiedenheit in der Dichtigkeit mit sich führen würde, erklären liesse. Wenn wir aber physische Gründe zur Annahme einer allotropischen Modifikation des Sauerstoffs haben, so haben wir nur noch einen Schritt zu thun, um die chemischen damit zu vereinigen, d. h. obige Erscheinung mit denen des Ozons in Zusammenhang zu bringen. Wie dem auch sein möge, jedermann sieht ein, dass hier ein Anknüpfungspunkt mit den Erscheinungen des Ozons gegeben ist, welche ohne die Elemente des Wassers nicht zu Stande gebracht werden können. Es gehört zu den bedeutendsten Fortschritten der Naturlehre neuester Zeit, dass ihre verschiedenen Theile so zusammen hängen, dass jede neue aufgefundene Thatsache nicht bloss in dem engeren Kreise der Erscheinungen, wozu sie gehört, ihre Bedeutung hat, sondern zugleich übergreifend ist in verschiedene andere Theile derselben. In dieser Beziehung muss der Forscher auf Alles sein Auge richten, was einigermassen mit ihr in Zusammenhang stehen könnte. So dürfen die Verbindungen höherer Oxyde mit niederen nicht übersehen werden, denn vorausgesetzt eine solche Verschiedenheit des Sauerstoffs, liesse es sich wohl denken, dass in den beiden verbundenen Oxyden der Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen sich befände. — Die Zukunft wird lehren, wie und auf welche Weise diese Ideen sich werden verwirklichen lassen. Es könnte uns hierbei leicht so gehen, wie es uns schon mehrmals gegangen ist, dass der durch die Erfahrung aufgefundene Zusammenhang unserer Ansichten gespottet hat. Wir wollen uns diess recht gern gefallen lassen, wenn es uns nur gelingt, ihn aufzufinden. Soviel ist gewiss, dass, je weniger er jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden kann, um *desto mehr können* wir uns von den wissenschaft-

lichen Erfolgen versprechen, welche das Ergebniss der Unter-
suchungen sein werden.

XXXIII.
Ueber das Titan.

Von

Wöhler.

(Aus d. Abhandl. d. K. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen.)

Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bi
dung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht da
wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht ein ei
facher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. S
bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftita
zusammengesetzt nach der Formel $TiC_2N + Ti_3N$. Diese Zu
sammensetzung wird durch die folgenden Thatsachen bewiesen

Erhitzt man die Würfel in trocknem Chlorgas, so bildt
sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimi
sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen
citronengelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung
von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter
Erhitzung aufgelöst, und diese Lösung besitzt, nachdem man
durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen hat
den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, wel-
ches davon abdestillirt werden kann*).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat
so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem
Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porcellanrohr
in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Reg
nault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgas-Entbindung
statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser

---

*) Das George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystal
nicht erwähnt, ist kein Beweis, dass er sie nicht erhielt, sondern e
Beweis, dass er sie nicht beachtete.

ie Möglichkeit gegeben, dass ein ähnliches Verhalten mit dem
auerstoff stattfinden könne.

Dass diese Modifikation bei einer gewissen Temperatur ein-
ritt, ist eine vollkommen dieser Klasse von Erscheinungen ent-
prechende Thatsache.

Ich würde mich zu sehr in das Hypothetische verlieren,
enn ich hier weiter ins Einzelne gehen wollte; gleichwohl leuch-
t ein, dass die bekannte Anomalie, welche das Wasser hin-
chtlich seiner Ausdehnung durch die Wärme zeigt, sich aus
ser allotropischen Modifikation des Sauerstoffs, welche zugleich
ne Verschiedenheit in der Dichtigkeit mit sich führen würde,
klären liesse. Wenn wir aber physische Gründe zur Annahme
ner allotropischen Modifikation des Sauerstoffs haben, so ha-
n wir nur noch einen Schritt zu thun, um die chemischen
mit zu vereinigen, d. h. obige Erscheinung mit denen des
ons in Zusammenhang zu bringen. Wie dem auch sein möge,
lermann sieht ein, dass hier ein Anknüpfungspunkt mit den
scheinungen des Ozons gegeben ist, welche ohne die Elemente
s Wassers nicht zu Stande gebracht werden können. Es ge-
t zu den bedeutendsten Fortschritten der Naturlehre neuester
t, dass ihre verschiedenen Theile so zusammen hängen, dass
e neue aufgefundene Thatsache nicht bloss in dem engeren
ise der Erscheinungen, wozu sie gehört, ihre Bedeutung hat,
dern zugleich übergreifend ist in verschiedene andere Theile
selben. In dieser Beziehung muss der Forscher auf Alles
n Auge richten, was einigermassen mit ihr in Zusammenhang
hen könnte. So dürfen die Verbindungen höherer Oxyde mit
deren nicht übersehen werden, denn vorausgesetzt eine sol-
e Verschiedenheit des Sauerstoffs, liesse es sich wohl denken,
ss in den beiden verbundenen Oxyden der Sauerstoff in zwei
rschiedenen Zuständen sich befände. — Die Zukunft wird leh-
n, wie und auf welche Weise diese Ideen sich werden ver-
rklichen lassen. Es könnte uns hierbei leicht so gehen, wie
uns schon mehrmals gegangen ist, dass der durch die Erfah-
ng aufgefundene Zusammenhang unserer Ansichten gespottet
at. Wir wollen uns diess recht gern gefallen lassen, wenn es
ns nur gelingt, ihn aufzufinden. Soviel ist gewiss, dass, je
eniger er jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt wer-
den kann, um *desto mehr können* wir uns von den wissenschaft-

solchem bloss eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und eigentliche Substanz der Würfel für bloses Stickstofftitan zu ten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines inni Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstofftitan fein zerriebenem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in tro nem Chlorgas das so charakteristische Titan-Cyanchlorid herv zubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus gi also hervor, dass die Würfel zwar ungefähr 1 p. C. Graph als unwesentliche Einmengung, zugleich aber noch Kohlenst in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytisch Versuche gemacht:

a. 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulve möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Plati schiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrann Die Masse verglimmte mit weissem Feuer. Die gebildete Tita säure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr z sammengesintert und liess daher eine unvollständige Verbrennu vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sau stoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zug nommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in e nem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt ein sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nic mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und w nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 p. C. Titan in den Wü feln *).

b. 2,948 Grm ausgesuchter, sehr fein zerriebener Wür wurden bei starker Glühhitze in einem Porcellanrohr auf eine Porcellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wass dampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm. en sprechend 76,76 p. C. Titan in den Würfeln.

c. 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in ein Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaure Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr ras unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor si anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes v Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. I

*) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

vollkommen weisse Masse wurde in vielem lauen Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm. entsprechend 81,47 p. C. Titan. Da hier mit Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit grösster Sorgfalt durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm. entsprechend 78,46 p. C. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 p. C. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porcellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat misslang ebenfalls, weil das Glasgefäss noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoff-Bestimmungsmethode bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussac'sche Ableitungsröhre, durch die

das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° C. und 753mm. Druck, = 54,57 C. C. bei 0° und 760mm. Druck. = 0,0688 Grm. oder 18,30 p. C. Stickstoff.

Es blieb nur noch die direkte Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titan-Bestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200 Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 p. C. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, dass bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig statt gefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, dass die Würfel ausser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die Wärme-Entwickelung hierbei steigert sich zur Weissglühhitze und ist so gross und so momentan, dass selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlorsaurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb geschmolzener, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mässigung der Verbrennung, in sehr grossem Ueberschuss mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,832 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,36 p. C. Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen,

mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kalium-Verbindung.

Titan	77,26
Stickstoff	18,30
Kohlenstoff	3,64
Graphit	0,92
	100,12.

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der direkt gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoff-Menge, den Stickstoffgehalt indirekt aus dem Verlust, so beträgt er 18,18 was ebenfalls mit der direkten Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $TiC_2N + 3Ti_3N$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

Titan	78,00
Stickstoff	18,11
Kohlenstoff	3,89

Das heisst sie bestehen in 100 Theilen aus:

Titancyanür	16.21
Stickstofftitan	83,79.

Ich hoffe, dass es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, dass die Würfel das C_2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als dass man mit Ueberzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen grösseren Werth haben, als die andere, die dadurch, dass aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, dass sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür un tansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine S lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, au Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 3 cher Vergrösserung betrachtet, erkannte man darin überall, termengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferf nen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzw haft aus der Substanz der Würfel bestanden. Bei Behand der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen u heftiger Wasserstoff-Entwickelung aufgelöst, mit Zurücklas eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerri nen Würfeln. Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein menge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Subs nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte e gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbra es mit Entwickelung von Weissglühhitze, indem das dabei ducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Ka drat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitze Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-C chlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulvriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Geme um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine sch zende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlensa Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke halten mit einem grossen Eisenregulus, dessen Oberfläche strickt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbenem ' umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zincken*), dass Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, habe bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wu in einem kleinen lutirten Porcellantiegel, der, umgeben und deckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem grös hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschm hitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert blieben, sie waren durchaus nicht zusammengesintert, aber e

*) Poggendorff's Annal. XXVIII, 160.

heller von Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, dass sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen angefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurchgegangen war. Der unglasirte Porcellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung statt gefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matte Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt*), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, dass sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff-Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Aehnlichkeit der Farbe, ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, obwohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hatte, dass man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müsste, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, dass also fast 28 p. C. darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stick-

*) Annalen *der Chemie und Pharmacie* XLVII, 122.

stoff. In der That, das nach Liebig's Methode*) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti_3N_2. Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, dass sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel gelbere Farbe bei manchen sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofftitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, dass in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfingen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so dass es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Uebergängen der einen Titansäure-Modifikation in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heiss citrongelb, nach dem Erkalten gelblichweiss, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmtbraun war. Bei 500facher Vergrösserung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf

*) Poggend. Annalen XXI, 159.

sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 p. C. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 p. C. Titan, also 27,76 p. C. Stickstoff.

Diess entspricht der Formel Ti_3N_2, nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Th. enthalten muss:

Titan	72,1
Stickstoff	27,9.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, dass es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducirbaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuer-Entwickelung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das Stickstoff-Titan TiN *) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trocknem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten lässt. Die Verbindung ist ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Diess giebt:

	Gefunden.	Berechnet nach TiN.
Titan	64,66	63,269
Stickstoff	35,34	36,731.

---

*) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten sein, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen Titannitret etc.

Der Mangel an besserer Uebereinstimmung hat darin seinen Grund, dass diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das Stickstoff-Titan Ti_5N_3 entsteht, wenn man die Verbindung Ti_3N_2 in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten lässt. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniak-Bildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstofftitan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

Diess giebt:

	I.	II.	Berechnet nach Ti_5N_3
Titan	74,13	73,94	74,16
Stickstoff	25,87	26,06	25,84

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhielt man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Darstellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Schiffchen waren meist mit russartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. [illegible] und blieb zurück, als die Verbindung [illegible] verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur [illegible] und keine Spur der krystallisirten Cyanid-Verbindung [illegible], dass dieses Stickstofftitan das in den Wür-

n enthaltene Cyantitan nicht enthält. Auffallend ist es indesn, dass es auf diesem Wege nicht entsteht.

Dieselbe Verbindung scheint ferner zu entstehen, wenn an das dunkel violette Stickstofftitan in einem mit Kohlenpulr umgebenen Porcellantiegel einer einstündigen Nickelschmelzitze aussetzt. Allein die Verwandlung bleibt nur unvollständig, ie bei einem Versuch der Gewichtsverlust von nur 3,6 p. C. nd unter dem Mikroskop die nicht gleichförmige Beschaffenheit es schwach zusammengesinterten, aber völlig metallisch glänаden, besonders an den Berührungsflächen mit dem Tiegel st goldgelb gewordenen Produkts zeigte.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, dass es vier, in genschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen ischen Stickstoff und Titan giebt; ich halte es aber für sehr hrscheinlich, dass hier ein ähnliches Verhältniss stattfindet, s bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, dass nämlich nur ei davon selbständige Verbindungsstufen sind, die beiden Anen aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen ckstoff-Verbindungen des Titans könnten betrachtet werden s in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht darstellte Stickstofftitan Ti_3N, und zweitens das violett kupferbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas bildet wird, $= TiN$. Die beiden anderen könnten Verbinngen zwischen jenen beiden ersteren sein, wie die folgende fstellung zeigt:

die Würfel		$= Ti\,Cy + 3Ti_3N$
das violette		$= Ti\,N$
das goldfarbene,	Ti_5N_3	$= 2TiN + Ti_3N$
das kupferfarbene,	Ti_5N_2	$= 3TiN + Ti_3N$.

Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, e eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher unrsucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch hitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt*). Ich abe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter arker Feuer-Erscheinung statt findende Reduktion in einem beeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die er-

*) Poggendorffs *Annalen*, IV, 3.

kaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100facher Vergrösserung sieht man, dass es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt er keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer ausserordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äusserst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwickelung, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergrösserung sieht man, dass sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallisch glänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, dass es noch einen anderen Körper giebt, der mit so ausserordentlicher Entwickelung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein Wasser zersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoff-Entbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das *Chlorür TiGl.* Ammoniak bildet darin einen schwarzen Nieder-

schlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthier u. A. beschriebene angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduktion von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben*), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht, dass es metallisches Titan war, man müsste denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Im Zusammenhang mit diesem Gegenstande will ich anhangsweise noch das oben S. 197 erwähnte Cyan-Titanchlorid, ferner eine analoge Cyanwasserstoff-Verbindung und drittens eine neue Darstellungsmethode der Titansäure beschreiben.

1. Cyan-Titanchlorid. Ohne die Fähigkeit des Titanchlorids sich mit Cyanchlorid zu verbinden und ohne die Eigenschaft dieser Verbindung flüchtig und leicht krystallisirbar zu sein, würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben. Es war daher von Interesse, sie näher zu untersuchen und auch ihre quantitative Zusammensetzung auszumitteln.

Sie entsteht unmittelbar und augenblicklich, unter starker Wärme-Entwickelung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet. Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine voluminöse, gelbe, krystallinische Masse verwandelt, die man zuletzt durch Bewegen und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht.

Das Cyan-Titanchlorid ist citronengelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenoctaëder zu sein. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird milchweiss, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstösst. Von Wasser wird es unter

*) Gmelin's *Handbuch 1844, II,* 431.

heftiger Erhitzung und Entwickelung von Chlorcyangas vollko
men klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es lösl
und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus.
absorbirt, unter starker Erhitzung trocknes Ammoniakgas u
bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die an feuch
Luft ebenfalls weiss und von Wasser unter partieller Absch
dung von Titansäure gelöst wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel $CyCl + 2Ti$
zusammengesetzt, wonach es in 100 Theilen enthalten muss:

Cyanchlorid	24,44
Titanchlorid	75,56

Zur Analyse wurden 3,008 Grm. angewendet, auf die W
gewogen, dass in einem gewogenen Apparat eine unbestim
Menge dünn ausgebreiteten Titanchlorids mit Cyanchlorid v
ständig gesättigt und das Produkt gewogen wurde, nach
durch getrocknete Luft alles überschüssige Cyanchlorid au
trieben worden war. Die Verbindung wurde dann vorsichti
Wasser gelöst und die Titansäure im Sieden durch kaustis
Ammoniak gefällt.

Es wurden 0,964 Grm. geglühter Titansäure erhalten,
sprechend 2,283 Grm. oder 75,89 p. C. Titanchlorid.

2. *Cyanwasserstoff-Titanchlorid.* Gleichwie das Ti
chlorid die Fähigkeit hat, sich mit Cyanchlorid zu verbin
so vereinigt es sich auch mit wasserfreier Cyanwasserstoffsä
Giesst man letztere zu dem Chlorid, so geht die Vereinig
augenblicklich unter Erhitzung und Aufkochen vor sich und b
Flüssigkeiten verwandeln sich in eine pulverige, gelbe Ma
Wegen der Heftigkeit der Einwirkung ist es gut, sie zuvor
nigstens bis zu 0° abzukühlen oder die Blausäure gasförmig
dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Chlorid zu le
Nach beendigter Sättigung destillirt man die überschüssige B
säure bei gelinder Wärme ab und sublimirt dann die Verbin
durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Diese Verbindung ist sehr flüchtig und fängt schon u
100° an sich zu sublimiren.

Ihr Gas condensirt sich zu klaren, citrongelben Kryst
höchst ähnlich denen des Cyanchlorid-Titanchlorids. Ihre F
ist wie die der letzteren, ein Rhombenoctaëder, theils ein
theils mit Combinationen. Obgleich die Verbindung vor

Verflüchtigung nicht schmilzt, so vereinigen sich doch die Krystalle bei rascher Sublimation gewöhnlich zu einer zusammenhängenden beim Erkalten vom Glase abspringenden Masse. An der Luft raucht sie schwach, wird schnell weiss, riecht stark nach Blausäure und zerfliesst zu einer klaren, zähen Masse. Dampfförmig durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zersetzt und belegt das Glas mit kupferfarbenem Stickstofftitan, dunkler wie gewöhnlich durch zugleich abgeschiedene Kohle. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und Entwickelung von gasförmiger Blausäure klar aufgelöst.

Diese Verbindung besteht, wie die Analyse zeigte, aus 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Titanchlorid $= CyH + TiCl_2$, sie enthält also 1 Aeq. Titanchlorid weniger als die vorhergehende. Nach dieser Formel enthält sie in 100 Theilen:

Cyanwasserstoff	22,14
Titanchlorid	77,86

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben, gewogen und allmählig in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. geglühter Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 p. C. Titanchlorid. Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 p. C. enthalten.

3. Darstellung reiner Titansäure. Man schmilzt sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Kalis zusammen, pulverisirt die Masse, und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure auf. Hierdurch bildet sich das von Berzelius beschriebene, sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches bald sich abzuscheiden beginnt. Man erhitzt dann die Masse, erforderlichen Falles unter Hinzufügung von noch mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat, und filtrirt dann siedendheiss, wozu man sich gläserner Gefässe bedienen kann, wenn man einen Ueberschuss von Flusssäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in glänzenden Krystallschuppen ab, so dass die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Man filtrirt das Salz ab, wäscht es einige Mal mit kaltem Wasser, drückt es zusammen, presst es zwischen Löschpapier und reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem

Wasser. Nach dem Trocknen bildet es eine dem Choles
ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner l
bereiteten Lösung in Wasser wird durch kaustisches Ammo
schneeweisses, mit Schwefelammonium vollkommen weiss l
bendes titansaures Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure l
löslich ist und durch Glühen, unter Ammoniak-Entwickelung
unter Verglimmen, reine Titansäure giebt.

Das Fluortitankalium hat die sonderbare Eigenthümlichl
aus einer kalten Lösung in Wasser durch Ammoniak nicht
gleich gefällt zu werden. Erhitzt man sie aber, so wird
Titangehalt vollständig daraus gefällt. Diesen Umstand k
man mit Vortheil benutzen, um aus der von seiner Bereit
bleibenden Mutterlauge das Eisen auszufällen nnd so auch
dieser vollkommen reine Titansäure zu erhalten. Man vermis
diese Mutterlauge mit verdünntem Ammoniak, indem man ei
Ueberschuss davon vermeidet. Hierdurch wird alles Eiseno
mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt. Die Flüssigkeit m
dann sogleich vom Eisen-Niederschlag abfiltrirt werden, da sel
bei gewöhnlicher Temperatur auch die Titansäure nach einig
Zeit niederzufallen anfängt. Die Flüssigkeit wird dann zum Si
den erhitzt und dadurch alle Titansäure als reines Ammoniaks
gefällt.

Eben so anwendbar ist diese Methode zur Darstellung r
ner Titansäure aus Titaneisen. Nachdem man es mit kohle
saurem Kali geschmolzen hat, wird die Masse in verdünn
Flusssäure gelöst, wobei der grösste Theil des Eisens als O
zurückbleibt. Wenn das meiste Fluortitankalium auskrystallis
und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenha
gen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chl
wasser oder einem unterchlorigsaurem Salz versetzt und da
wie oben verfahren.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Methode, l
näherer Prüfung und unter Beachtung gewisser Vorsichtsma
regeln, sich auch zur quantitativen Analyse der Titaneisen-Ar
anwendbar zeigen werde*).

---

*) Dem Hrn. Dr. Städeler sage ich hier meinen Dank für die gro
Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

XXXIV.
Nachträgliche Bemerkung über das Aequivalent des Calciums.

Von

O. L. Erdmann und *R. F. Marchand.*

Das Aequivalent des Calciums haben wir dadurch zu bestimmen gesucht, dass wir durch Glühen des reinsten isländischen Kalkspaths den Kohlensäuregehalt desselben ermittelten. (Dies. Journ. XXVI, 472; XXXI, 257; XXXVII, 75). Wir erhielten hierbei stets Zahlen, welche etwas höher als 250 lagen, jedoch mit so grosser Annäherung an das zwanzigfache Multiplum des Wasserstoffäquivalents, dass wir nicht anstehen konnten, diess für die wahre Zahl des Calciums anzunehmen. Durch die Untersuchung von Th. Scheerer und R. F. Marchand über das Aequivalent des Magnesiums sind wir auf die Ursache hingeleitet worden, welche durch unsere Versuche uns stets ein etwas zu hohes Aequivalent finden liess; der kohlensaure Kalk verhält sich nämlich ganz ähnlich wie der Magnesit, indem er bereits bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur etwas Kohlensäure abgiebt, dagegen selbst nach dem heftigsten Glühen etwas davon zurückhält. Wir hatten also einen doppelten Fehler begangen, der nicht compensirt wurde; er musste uns die in der Verbindung enthaltene Kohlensäure zu gering, daher das Aequivalent zu hoch erscheinen lassen. In demselben Apparate, den Scheerer und Marchand anwendeten, haben wir das Verhalten des Kalkspaths geprüft, und gefunden, dass derselbe bereits bei 200° Kohlensäure verliert, hat man ihn caustisch gebrannt, und dabei Weissgluth angewendet, so kann man nach dem Löschen und Auflösen in Chlorwasserstoffsäure ein Entweichen von Kohlensäure bemerken; leitet man jedoch die Wasserdämpfe aus der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit in Barytwasser, so fallen wägbare Mengen von kohlensaurem Baryt zu Boden.

Bei einem Versuche den wir ausführten, wurden nahe 14 Grm. Kalkspath im trocknen Luftstrom bis gegen 400° erhitzt. Der in Barytlösung geleitete Luftstrom schlug kohlensauren Ba-

ryt nieder, welcher in schwefelsauren Baryt umgewandelt 0,0495 Grm. wog; entsprechend 0,0093 Grm. Kohlensäure.

Von dem erhitzten Kakspath wurden 13,602 Grm. in einen Tiegel geschüttet und über dem Plattner'schen Gebläse eine Stunde lang geglüht. In der Röhre waren zurückgeblieben 0,520 Grm. kohlensaurer Kalk; zu jenen 13,602 Grm. Kalk waren also nach 0,009 Grm. Kohlensäure hinzuzurechnen, welche beim Trocknen bereits entwichen waren. Nach dem Glühen blieben 7,630 Grm. Kalk zurück, aus denen noch soviel Kohlensäure entwickelt wurde, dass der in schwefelsauren Baryt umgewandelte kohlensaure 0,0435 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ gab, entsprechend 0,0082 Grm. Kohlensäure; also nahezu 1 Milligramm für jedes Gramm. Da wir früher meistens heftiges Kohlenfeuer benutzten, so kann dieser Rückhalt an Kohlensäure damals kaum erreicht worden sein; beim Trocknen, das meist ungefähr bei 200° geschah, konnte auch nicht eine so grosse Menge Kohlensäure entwichen sein. Nach den früheren Versuchen waren die Verunreinigungen im ungebrannten Kalk auf 100 Th., 0,058 Th. die beim Brennen in 0,040 sich umwandelten.

Demnach gaben also 13,6031 reine kohlensaure Kalkerde 7,6175 reine kaustische Kalkerde; daraus folgt, $CO_2 = 275$, das Aequivalent der Kalkerde zu 349,93; so dass wir mit Recht die Zahl 350 glauben beibehalten zu dürfen.

Berzelius hat das Aequivalent der Kalkerde dadurch zu bestimmen gesucht, dass er gebrannte Kalkerde mit Schwefelsäure sättigte. Die Kalkerde war durch Glühen von kohlensaurer Kalkerde, durch Fällung von salpetersaurer durch kohlensaures Ammoniak bereitet, dargestellt. Berzelius giebt nicht an, dass er sich besonders überzeugt habe, dass die Kalkerde ganz frei von Kohlensäure gewesen sei; es ist sehr unwahrscheinlich, dass diess der Fall gewesen, und man kann annäherungsweise annehmen, auch hier sei für jedes Gramm Kalkerde noch ein Milligramm Kohlensäure zurückgehalten gewesen, dann würde aus dem Versuche 3 (Dies. Journ. XXXI, 263) der nahe das Mittel aller Versuche ist, statt 352,08 für das Aequivalent der Kalkerde ($SO_3 = 500$ gesetzt) die Zahl 350,6 folgen, wonach dann Berzelius's Versuche mit den unsrigen sehr nahe übereinstimmen würden.

XXXV.
Verhalten des Kohlenoxydgases zu Kupferoxydullösungen.

Von
Felix Leblanc.

(Compt. rend. XXX, 483.)

Um die Menge des freien Sauerstoffs in einem Beleuchtungsgase zu bestimmen, wollten wir, Stas, Doyère und ich, die Lösung des ammoniakalischen Kupferchlorürs anwenden, und fanden dabei eine bisher unbekannte Thatsache. Das Reagens absorbirt nämlich in sehr grosser Menge Kohlenoxydgas und selbst ölbildendes Gas. Ich habe folgende Versuche hierüber angestellt:

Lässt man einen Strom Kohlenoxydgas in eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure gehen, so wird das Gas in Menge absorbirt, mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, wie Kohlensäure durch Kali aufgenommen wird; die Temperatur steigt dabei nur wenig. Eine ammoniakalische Lösung verhält sich bei Ausschluss der Luft ebenso; die Menge des absorbirten Gases ist dieselbe auf eine gleiche Menge Kupfer in der Lösung. Die Lösung bläut sich bei Berührung mit der Luft, und kann noch angewendet werden, um den Sauerstoff zu absorbiren.

Das saure Kupferchlorür, gesättigt mit Kohlenoxydgas, kann mit Wasser verdünnt werden, selbst in grosser Menge, ohne dass Kupferchlorür gefällt würde, wie vor der Absorption, und ohne dass sich Gas entwickelte. Durch Zusatz von Alkohol entsteht keine Trübung; Aether scheint wenigstens theilweise die Verbindung zu zerstören. — Durch Kochen, oder im Vacuum entweicht das Gas; doch hoffe ich die Verbindung noch isoliren zu können.

Die Absorption des Kohlenoxydgases durch das Kupferchlorür scheint in dieselbe Klasse von Erscheinungen zu gehören, wie die des Stickstoffoxydes durch Eisenoxydulsalze, insofern sie nämlich auch in bestimmten Proportionen vor sich geht. Nach Versuchen, *die ich dem Maase* und dem Gewicht nach an-

ser sein könne, und unterstützte meine Ansicht durch mehrere Gründe. Herr Prof. Balfour, mit welchem ich über diesen Gegenstand sprach, übergab mir gütigst frische Exemplare des merkwürdigen Eiskrautes (*Mesembryanthemum crystallinum*), um meine Untersuchungen über diesen Punkt fortsetzen zu können. Diese Pflanze hat das Eigenthümliche, dass die Blätter und die Stengel derselben mit drüsenähnlichen, blasigen Erhabenheiten bedeckt sind. Die Resultate der Untersuchung der durch die Blätter secernirten Flüssigkeit bestätigten meine Ansicht hinsichtlich des wässrigen Secretes der Pflanzen; sie zeigten, dass das Secret der Blätter des Eiskrautes nicht reines Wasser ist, sondern mehrere Substanzen gelöst enthält. Obgleich ich nicht im Stande war, die quantitative Zusammensetzung dieses Secrets zu ermitteln, da mir nur eine sehr kleine Quantität zur Verfügung stand, die selbst zu einer genauen qualitativen Analyse nicht ausreichte, so gelang es mir doch mindestens, die hauptsächlichsten Bestandtheile dieser Flüssigkeit nachzuweisen. Ich verschaffte mir das Secret durch Oeffnen der drüsenartigen Erhabenheiten mit einer Nadel, und Auffangen der ausfliessenden Flüssigkeit in einem Glasgefäss. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos und fast wasserhell, ohne Geruch und deutlich ausgeprägte Geschmack. Lakmuspapier wurde etwas geröthet, was auf die Gegenwart einer freien Säure oder eines sauren Salzes deutete. Um die mit der Flüssigkeit zufällig gemengten Epidermistheilchen zu trennen, filtrirte ich das Secret durch Fitrirpapier. Die ablaufende Flüssigkeit war nun vollkommen klar. Beim Erhitzen bis auf 100° schieden sich weisse Flocken ab, welche bei der Prüfung als mit Pflanzeneiweiss identisch, sich erwiesen. Die Flocken wurden auf einem Filter gesammelt und das Filtrat im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Während des Abdampfens nahm die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die besonders beim Einengen bis auf ein geringes Volumen hervortrat, und es blieb ein brauner sehr hygroskopischer Rückstand, der beim Wiederauflösen in einer kleinen Menge destillirten Wassers eine Spur einer humusähnlichen, dunkelgefärbten organischen Substanz hinterliess.

Die chemische Natur der von dem Pflanzeneiweiss getrennten Flüssigkeit wurde durch folgende Versuche so viel als möglich festgestellt.

[illegible] brachte keine Veränderung hervor.

[illegible] Ammoniak gab keinen Niederschlag.

[illegible] Natron gab beim Sieden einen weissen Niederschlag.

[illegible] Ammoniak war ohne Einwirkung.

[illegible] Natron gab unter Zusatz von Ammoniak [illegible] Lösung einen krystallinischen weissen Niederschlag [illegible] Ammoniak-Talkerde.

[illegible] in der Flüssigkeit nachdem die Talkerde [illegible] war, einen gelben krystallinischen Niederschlag [illegible] hervor.

[illegible] wurde durch die gelbe Färbung [illegible] angezeigt.

[illegible] einen weissen Niederschlag hervor.

[illegible] einen weissen Niederschlag.

[illegible] verhält sich eben so.

[illegible] bewirkte einen weissen, in Ammoniak [illegible] Salpetersäure löslichen Niederschlag.

[illegible] gab einen weissen Niederschlag.

[illegible] gab einen reichlichen weissen Niederschlag.

[illegible] zur Trockne verdampft und der [illegible] erhitzt wurde, so blieb eine [illegible] übergossen aufbrauste, was [illegible] die in der ursprünglichen [illegible] Säuren enthalten waren, [illegible]

[illegible] Säuren, welche wahrscheinlich [illegible] ich aus Mangel an Material nicht [illegible] ist durch die oben [illegible] ebenso die von Chlor- [illegible] und Talkerde.

[illegible] der Blätter des Eiskrau- [illegible] finden wir einen Unter [illegible] Tabelle zeigt uns [illegible]

Zusammensetzung der Flüs- l der Nepenthes- schläuche.

e Substanzen, haupt- Aepfelsäure und etwas nsäure.
um

Zusammensetzung des wässrigen Secretes der Blätter des Eiskrautes.

Organische Substanzen (Albumin, Oxalsäure u. s. w.)
Chlornatrium
Kali
Talkerde
Schwefelsäure.

XXXVII.

er die Zusammensetzung der Getreidearten.

Von

Eugen Peligot.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, 5.)

Untersuchungen, welche den Gegenstand der vorliegen- ndlung ausmachen, hatten zum Zweck, die Zusammen- er hauptsächlichsten Getreidearten, die als Nahrungs- wendung finden, zu bestimmen. Diese Arbeit verdankte sprung dem schlechten Ertrage der Ernten der Jahre 1847, in Folge dessen mehrere der Landwirthschaft Staatsökonomie angehörige Fragen, die sich theils auf ls herrschende Kartoffelkrankheit, theils auf den An- die Anwendung mehrerer Vegetabilien als Nahrungs- ogen, von dem Ministerium des Ackerbaues und des ufgestellt wurden. Die mit der Beantwortung dieser eauftragte Commission übergab mir diejenigen Fragen, auf die Brotbäckerei und namentlich darauf bezogen, mehl ein besseres und schöneres Brot, als bis jetzt en Gegenden daraus dargestellt wird, zu erzeugen. ge war um so wichtiger, als man die Beobachtung ge-

macht hat, dass der Hafer oft in grosser Menge vorhanden und um billigen Preis in Jahren zu haben ist, in welchen der Weizen theuer und selten ist.

Versuche, die ich anstellte, den Hafer zur Brotbäckerei zu verwenden, gaben keinen günstigen Erfolg. In den Jahren 1846 und 1847 war Mangel an allen Nahrungsmitteln und der Preis des Hafers verhältnissmässig höher als der des Weizens; ich wurde deshalb veranlasst durch genau vergleichende Analysen des Hafers und des Weizens die Ursache der Differenzen zu suchen, die man bei der Umwandelung des Mehles des einen oder des anderen, in Brot bemerkt. Diese Differenzen erklären sich nicht durch ihre Zusammensetzung, da nach den bekannten Analysen, Weizen und Hafer dieselben Substanzen, fast in denselben Verhältnissen enthalten. Diese Untersuchungen, dehnten sich weiter aus, als ich anfänglich geglaubt hatte, denn, um die Zusammensetzung des Hafers bestimmen zu können, war es nöthig, dass ich vorher die des Weizens bestimmte.

Der Weizen ist im normalen Zustande noch nicht vollständig analysirt worden. Es wurden mehrere Arbeiten in der Absicht angestellt die Zusammensetzung des Mehls zu ermitteln, eine grössere Anzahl noch, die Verfälschungen des Mehls zu erkennen; es wurde ferner versucht, einige Bestandtheile des Weizens, wie das Wasser, die Fettsubstanz, die stickstoffhaltige Substanz, die Stärke u. s. w. für sich zu bestimmen. Versucht man aber alle diese verschiedenen Resultate zusammenzustellen, so sieht man wohl, dass es unmöglich ist, daraus die normale Zusammensetzung einer einzelnen Weizensorte zu erfahren. Diese Zusammensetzung variirt übrigens hinsichtlich des einen oder des anderen der Bestandtheile des Weizens; sie ist abhängig von der Varietät, von dem Klima, von dem Boden u. s. w.

Um diesem Mangel möglichst abzuhelfen, analysirte ich so vollständig wie möglich, eine Anzahl von Weizenproben, die so ziemlich die Hauptsorten, die im Handel vorkommen, vertraten. Ich bemühte mich, das Verhältniss eines jeden der Bestandtheile zu bestimmen. Um diess auszuführen, wendete ich bald bekannte, erprobte Methoden, bald neue Verfahrungsweisen an. Eine genaue Analyse so complicirter Substanzen bietet in der Ausführung zu viel Schwierigkeiten dar, als dass man glauben könnte, die erhaltenen Resultate seien keiner Verbesserung fähig. Diese

Schwierigkeiten rühren wesentlich von dem Mangel an einer Methode zur Trennung der sogenannten *neutralen Substanzen* her, der allerdings geeignet ist, den Chemiker von der Analyse des Mehles abzuhalten, und diess zwar um so mehr, als eine genaue Analyse der Cerealien demjenigen, der sie ausführt, keine neuen und überraschenden Resultate verspricht. Betrachtet man aber auf der anderen Seite den Vortheil, welchen der Handel und die Industrie aus jeder neuen Erfahrung bezüglich der Zusammensetzung eines unentbehrlichen Nahrungsmittels zieht, sieht man ferner die Nothwendigkeit ein, dass man, um *den wirklichen Preis eines Nahrungsmittels zu erhalten*, vor allem genau die Natur und das Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile feststellen muss, so giebt die Nützlichkeit des Resultats Geduld und Kräfte, die sich in den Weg stellenden Schwierigkeiten zu besiegen.

In dem Weizen und den anderen Cerealien sind viele Substanzen enthalten. Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind 1. Wasser; 2. Stärke; 3. in Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanzen; 4. in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen; 5. in Wasser lösliche stickstofffreie Körper; 6. Fett; 7. Cellulose; 8. mineralische Salze.

Die unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen finden sich in dem Kleber, der ausserdem mehrere fette Substanzen enthält. Die Natur dieses Körpers ist demnach complex wie die eines jeden der anderen Körper, welche die angeführten Gruppen ausmachen. Die löslichen stickstofffreien Substanzen bestehen aus Dextrin und nach mehreren Chemikern auch aus Gummi und Krümmelzucker, so dass die Analyse einer Getreideart noch weit complicirter ist, als sie auf den ersten Anblick erscheint. Ehe man aber einen jeden der Bestandtheile des Weizens für sich bestimmt, muss man die Hauptbestandtheile, die bestimmt verschiedene Eigenschaften haben, wie Gegenwart oder Abwesenheit von Stickstoff, Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser, Aether u. s. w. von einander zu trennen suchen.

Der einzige Chemiker, der so viel mir bekannt ist, die Zusammensetzung des ganzen Weizens zu bestimmen versucht hat, ist Rossignon. Die Resultate seiner Arbeit befinden sich im dritten Bande von Gasparins *Cours d'Agriculture*. Diese Resultate der Analyse von fünf und zwanzig Wei-

zensorten sind in mehreren wichtigen Punkten, von den von mir erhaltenen verschieden. Diese Verschiedenheiten erklären sich zum Theil durch die Ungleichheit der Zusammensetzung der verschiedenen Weizenarten, zum grössten Theil aber durch die von uns angewendeten analytischen Methoden. Ich werde auf diesen Punkt im Laufe der Abhandlung wieder zurückkommen.

Die vollständigste Arbeit über die Zusammensetzung des Weizenmehls ist bis auf den heutigen Tag, die im Jahre 1822 von Vauquelin veröffentlichte. Obgleich die Zusammensetzung des Getreides nicht aus der des davon herrührenden Mehles gefolgert werden kann, so kann man doch diese Arbeit nicht unberücksichtigt lassen, wenn man sich mit der Analyse der Getreidearten beschäftigt. Die Untersuchung trägt das Gepräge der Ausdauer und Gewissenhaftigkeit, das man in allen Arbeiten dieses berühmten Chemikers findet; wie es aber bei den meisten der älteren analytischen Arbeiten der Fall ist, die erhaltenen Resultate können jetzt kaum noch als annähernde betrachtet werden. So ist z. B. die Wassermenge, die nach Vauquelin in den Mehlsorten 10—12 p. C. beträgt, offenbar zu gering, da die angewendete Trockenmethode, wie Boussingault nachgewiesen hat, eine unvollkommne war. Die Bestimmung des Klebers, die durch Malaxiren des Mehls unter einem Wasserstrahl ausgeführt wurde, ist ebenfalls nicht genau. Es ist jetzt allgemein bekannt, dass ungeachtet der grössten Sorgfalt, stets eine gewisse Menge Kleber verloren geht, die mit der Stärke abläuft, während in dem Kleber etwas Stärke zurückbleibt. Das Trocknen des Klebers ist ausserdem schwer auszuführen und war bei Vauquelin ebenso wie das des Mehls unvollständig. Vauquelin hat weder die Fettsubstanz, noch die in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz u. s. w. bestimmt.

Boussingault führt in seiner *Économie rurale* die Analyse von vier und zwanzig Weizenmehlsorten, bezüglich des wichtigsten Punktes dieser Art von Analysen, des Verhältnisses nämlich an stickstoffhaltigen Substanzen an. Diese Getreidearten waren in ein und demselben Jahre im *Jardin des Plantes* geärntet und unter günstigen und vollkommen identischen Bedingungen gebaut worden. Das Verhältniss der stickstoffhaltigen

Substanzen wurden nach dem genauesten Verfahren, durch die Bestimmung des Stickstoffs ermittelt.

Mehrere andere Chemiker beschäftigten sich mit der Bestimmung einiger Bestandtheile des Weizens. Dumas, Boussingault und Payen bestimmten die Menge der in mehreren Proben von Weizen (Mehl und Kleie) enthaltenen fetten Substanzen*). Krocker bestimmte die Menge der in den Cerealien enthaltenen Stärke. Horsford bestimmte die Quantität des Stickstoffs einiger Weizensorten. Diese Analysen bildeten einen Theil der umfassenden Arbeit dieses Chemikers über den Stickstoffgehalt einer grossen Anzahl von Vegetabilien. Millon übergab vor einigen Monaten der Akademie eine Arbeit**) über die Menge des Wassers und der Holzfaser in dem Weizen und den hauptsächlichsten Produkten desselben. Die Asche des Weizens ist endlich mehrfach untersucht worden.

Die Analysen, die ich anführen werde, waren mit Proben angestellt, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Handelswerthes die hauptsächlichsten Arten des Weizens vertreten. Um eine jede dieser Sorten zu analysiren, wurden 50—100 Grm. entweder in einer kleinen Kaffeemühle, oder in einer kleinen Handmühle des *Conservatoire des arts et métiers* gemahlen.

Der so gemahlene Weizen wurde untersucht, ohne dass man vorher Kleie und Mehl von einander schied. Ich zog es vor, diese Methode anzuwenden als eine Trennung zu bewerkstelligen, bei der stets ein gewisser Verlust stattfindet, selbst wenn man mit kleinen Mengen operirt. Man muss ferner zugeben, dass zwischen der Natur und der Quantität der Produkte, die man durch Sieben erhält, und den im Grossen durch das Beuteln erhaltenen, keine Beziehung stattfindet. Das Beuteln selbst zeigt beträchtliche Variationen, die weniger von der Natur des Getreides, als von dem Mahlverfahren herrühren. Nichtsdestoweniger habe ich vergleichungsweise Mehl und Kleie von derselben Getreideart mit der Ueberzeugung geprüft, dass die Resultate, die ich dabei erhielt, nur ungefähr die Richtung der Resultate

*) Untersuchung über das Mästen der Thiere, und über die Milchbildung, *Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 89.*

**) Dies. Journ. XLVII, 167.

andeuten, die man erhalten würde, wenn man durch Anwendung ähnlicher Mittel das Mehl und die Kleie von ein und derselben Varietät, im Grossen erhalten, prüfen wollte.

Nach den Resultaten meiner Analysen, die in der an dem Ende dieser Abhandlung befindlichen Tabelle aufgezeichnet sind, drücken die folgenden Zahlen die Zusammensetzung des Weizens im Mittel aus:

Wasser	14,0
Fettsubstanz	1,2
Unlösliche stickstoffhaltige Substanz (Kleber)	12,8
Lösliche stickstoffhaltige Substanz (Albumin)	1,8
Dextrin	7,2
Stärke	59,7
Cellulose	1,7
Mineralische Salze	1,6
	100,0.

Da der Werth dieser Zahlen ganz und gar von der von mir angewendeten Methode abhängig ist, so ist es nothwendig, diese Methode zu erörtern.

Bestimmung des Wassers im Weizen. Die Wasserbestimmung wurde durch Austrocknen von 5—10 Grm. Getreide unmittelbar nach dem Mahlen in dem Oelbade Gay-Lussac's vorgenommen. Die bis auf 110—120° erhitzte Substanz wurde zu wiederholten Malen gewogen, bis eine Gewichtsdifferenz nicht mehr statt fand.

Bei Besichtigung der Tabelle, auf der sich die Analysen von vierzehn Weizensorten befinden, findet man, dass der Wassergehalt zwischen 13,2—15,2 beträgt. Die frisch geernteten Weizensorten enthalten, 17,18 und selbst 20 p. C. Wasser. Der allgemein verbreiteten Ansicht entgegen, habe ich in dem weichen Weizen nicht mehr Wasser als in dem harten gefunden. Aus diesem Resultat geht aber nicht hervor, dass das Mehl dieser Weizenarten genau dieselbe Wassermenge enthalten muss. Es steht fest, dass das Mehl von weichem Weizen mehr Wasser enthält und weniger haltbar ist, als das von hartem Weizen. Dieses Wasser, das bei gesundem Mehl 16—20 p. C. und bei angegangenem Getreide noch weit mehr beträgt, ist zum Theil während und nach dem Mahlen, aus der Atmosphäre aufgenommen worden. Diese Aufnahme muss nothwendigerweise dem Grad der Zertheilung der mehlartigen Substanz proportional sein, der gewöhnlich bei weichem Weizen bedeutender ist, als bei

hartem. Was die freiwillige Veränderung anbelangt, welche diese Weizensorten in unserem Klima erleiden, selbst dann, wenn man sie in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die bei weichem Weizen ebenfalls weit schneller eintritt als bei hartem, so glaube ich, dass dieselbe weniger der Menge des darin enthaltenen Wassers, als vielmehr der so wenig homogenen Natur der Körner von weichem Weizen zugeschrieben werden muss.

Fettsubstanz. Die in dem Weizen enthaltenen Fettsubstanzen wurden mit grosser Sorgfalt entweder durch Behandeln des Weizens mit Aether, oder in dem von Payen construirten und ununterbrochenen Destillirapparat, oder endlich in Röhren, die an dem einen Ende vor der Glasbläserlampe zugeschmolzen und an dem anderen mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen waren, ausgeführt. Oefters wendete ich zwei Methoden bei einer Getreideart an. Die letzte Bestimmungsart verlangt viel Zeit und zieht einen beträchtlichen Verlust an Aether nach sich; man kann aber dabei, wenn man decantirt, die mit Aether ausgezogene Substanz, im leeren Raume bei constanter Temperatur in der Röhre selbst trocknen; der Gewichtsverlust dient als Controle für das Gewicht der erhaltenen Fettsubstanz.

Der Aether, der zur Bestimmung der fetten Substanz in Körpern wie der Weizen angewendet werden soll, muss rectificirt und besonders wasserfrei sein. Die Körper, mit denen die Bestimmung angenommen werden soll, müssen vorher getrocknet werden. Diese doppelte Vorsichtsmassregel ist genau zu beobachten. Wird sie vernachlässigt, so kann man bei dieser anscheinend so einfachen Operation grobe Fehler begehen. Wenn man nicht getrockneten Weizen mit gewöhnlichem Aether behandelt, so löst sich nicht nur die fette Substanz, sondern auch zugleich eine gewisse Menge der Substanzen, die in dem Wasser des Getreides so wie des Aethers löslich sind. Es ist bekannt, dass die Gerbsäure nach Pelouze genau unter diesen Bedingungen dargestellt wird; dieses Verfahren muss deshalb bei Analysen, wie die sind, von denen hier die Rede ist, sorgfälltigst vermieden werden. Wenn die Getreidearten mit Aether behandelt worden sind, müssen sie fein gerieben, von Neuem getrocknet und mit Aether behandelt werden, bis sich aus dem Rückstande keine fette Substanz mehr ausziehen lässt.

Die Menge des in den verschiedenen Weizensorten enthal-

tenen Fettes varirt meinen Analysen zufolge, nur wenig. Eilf Proben gaben 1,0—1,3 p. C. dieser Substanz; polnischer Weizen gab 1,5, spanischer 1,8, Weizen von Tangarock 1,9 p. C. Fett. Die letzteren Resultate scheinen die allgemein ausgesprochene Ansicht zu bestätigen, nach welchen die harten Weizensorten mehr fette Substanzen, als die weichen Sorten enthalten. Diese Ansicht wird ferner durch die Analysen des Weizens aus Venezuela und Afrika von Dumas, Boussingault und Payen unterstützt: die erstere Sorte enthielt 2,1 p. C., die letztere 2,6 p. C. fette Substanzen. Ich muss jedoch bemerken, dass egyptischer Weizen und eine andere Art (*Miladin du midi*), nur 1,1 p. C. fette Substanz enthalten, während ein halb harter Weizen von Brie, genannt *Blé blanc tuzelle* 1,87 p. C. enthält. Ich habe um so weniger die Ueberzeugung, dass dieser Unterschied in der That zwischen weichem und hartem Getreide existirt, als minder gewissenhafte Fruchthändler zuweilen ihre Frucht mit Oel anfeuchten, um derselben ein glänzendes Ansehn zu geben. Diese Art des Aufputzens ist auch bei anderen Körnern, namentlich beim Kleesamen sehr gebräuchlich. Ich füge hinzu, dass diejenigen Weizensorten, welche mir die meiste Menge Fett gaben, käufliche waren, während die anderen von Hrn. Vilmorin herrührten und unverfälscht waren.

In Wasser lösliche Substanzen. Unter diejenigen Substanzen, welche die Cerealien von sich geben, wenn man sie mit Wasser behandelt, hat man bis in die jüngste Zeit den Krümelzucker gezählt. Nach Vauquelin enthält das Mehl eines weichen Weizens von Odessa 8,5 p. C. zuckriger Substanz und alle von ihm analysirten Mehlsorten enthalten beträchtliche Mengen derselben. Die Theorie der Brotgährung verträgt sich allerdings sehr gut mit der Annahme von dem Vorhandensein des Zuckers in dem Mehl; denn man nimmt an, dass unter dem Einflusse der Umwandelung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure das Mehl aufgeht, wenn es mit Wasser, Sauerteig oder Bierhefe angeteigt worden ist.

Vor einigen Jahren, als ich mich mit einem später veröffentlichten saccharimetrischen Verfahren beschäftigte, suchte ich die Menge des Zuckers zu bestimmen, der in den Cerealien fertig gebildet vorkommen sollte. Ich war sehr verwundert, weder in Weizen noch in dem Hafer Zucker anzutreffen. Es ist be-

kannt, dass mein Verfahren darin besteht, durch die alkalimetrische Methode die Menge gelöschten Kalk zu bestimmen, die sich in der zuckerhaltigen Flüssigkeit aufgelöst hat; diese Menge ist dem Gewicht des in dieser Flüssigkeit enthaltenen Zuckers proportional. Als ich 200 Grm. eines Mehls, das vor meinen Augen gemahlen worden war, mit Wasser behandelte, und dann die vorher im Wasserbade abgedampfte Flüssigkeit mit gelöschtem Kalk versetzte, so wurde der letztere nicht in grösserer Menge als von reinem Wasser gelöst. Diese Lösungen gähren ferner nicht, wenn man sie mit Bierhefe zusammenbringt. Ausserdem hat Herr Clerget auf meine Bitte vermittelst der von Biot entdeckten Polarisationserscheinungen, einen Theil der von dem Auswaschen dieser Mehlarten herrührenden Flüssigkeiten untersucht, derselbe konnte aber darin keine Glücose aufinden, wohl aber constatirte er die Gegenwart des Dextrins.

Weizen und Hafer enthalten demnach keinen Zucker. Mitscherlich und Fürstenberg kamen in Bezug auf den Roggen und die Weizenkleie bei Anwendung anderer Methoden zu denselben Resultaten. Obgleich diese Versuche mit so eben gemahlenem Weizenmehl angestellt wurden, so bewiesen sie doch keineswegs auf absolute Weise, dass der Zucker nicht ein Bestandtheil längere oder kürzere Zeit aufbewahrten oder angegangenen Mehles ist. Es scheint mir, als ob die Brotgährung vor sich gehen könne, ohne dass in dem Teig eine bemerkbare Menge Zucker vorhanden sei. Ich wies in der That nach, dass ein Teig, aus 125 Grm. frischen Mehls, 75 Grm. Wasser und 10 Grm. Bierhefe zusammengesetzt, während des Aufgehens keine bestimmbare Menge von Zucker enthält. Möglich, dass das Dextrin direkt in Alkohol und Kohlensäure übergehen kann, oder dass sein Uebergang in Zucker nicht nachzuweisen ist, da der letztere vielleicht im Entstehungsmomente sogleich durch das Ferment zerstört wird.

Die Gegenwart des Dextrins ist nicht zu bezweifeln; sie ist nachgewiesen worden, theils durch die Anwendung von Polarisationsapparaten, theils durch den Uebergang des Dextrins in Glücose, wenn man Wasserdampf in die von dem Auswaschen des Mehls herrührende Flüssigkeit leitet, die vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert worden ist. Die Gegenwart des Dextrins lässt sich *ferner* aus den alten Versuchen von

Vauquelin folgern, welcher nachgewiesen hat, dass das Gummi welches man zu den Bestandtheilen des Mehles zählte, gestrichen werden muss, da dieses angebliche Gummi beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und keine Schleimsäure liefert.

Zu gleicher Zeit mit dem Dextrin wird aus dem Wasser durch das Mehl eine stickstoffhaltige Substanz ausgezogen, die alle Eigenschaften des Albumins zeigt. Die Menge derselben war bisher noch nicht bestimmt worden. Um diese Lücke auszufüllen, analysirte ich die Flüssigkeit von einem bekannten Gewicht Mehl, aus dem vorher die Fettsubstanz ausgezogen worden war, indem ich dieselbe bei gelinder Wärme abdampfte und den Rückstand bei 110° trocknete. Der Rückstand enthielt alle in dem Weizen enthaltenen löslichen Substanzen. Ich bestimmte darin den Stickstoff. Ich folgte der Annahme von Dumas und Cahours, dass dieses Albumin eben so wie die anderen stickstoffhaltigen Substanzen 16 p. C. Stickstoff enthielte. Davon ausgehend berechnete ich meine Analysen. Da es eine sehr mühsame Arbeit gewesen wäre, in jeder Weizensorte die Menge der in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanzen zu bestimmen, so nahm ich diese Bestimmung nur mit einer gewissen Anzahl Sorten von weichem und hartem Weizen vor. Ich fand, dass im Mittel die stickstoffhaltigen Substanzen das Fünftel der löslichen Bestandtheile betragen, und zog demnach von der löslichen Substanz, die bei jeder Weizensorte besonders bestimmt worden, den fünften Theil ab, den ich für Albumin berechnete.

Stickstoffhaltige Substanzen. Man nimmt allgemein an, dass der Werth der Nahrungsmittel nach dem Verhältniss der darin enthaltenen neutralen stickstoffhaltigen Substanzen bestimmt werden kann. Ich suchte deshalb diesen Bestandtheil des Weizens mit der grössten Sorgfalt zu bestimmen.

Die einzige Methode die als genau betrachtet werden kann, besteht darin, die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen aus der Quantität des entweder als Gas oder in Gestalt von Ammoniak erhaltenen Stickstoffs zu berechnen. Meine früheren Analysen wurden nach dem älteren Verfahren, nach welchem der Stickstoff als Gas aufgefangen wird, bestimmt. Später, als ich das Verfahren von Will und Varrentrapp so modificirt hatte, dass dasselbe schneller ausgeführt werden konnte, ohne doch der Genauigkeit der Methode Eintrag zu thun, bestimmte ich

den Stickstoff auf die Weise, dass ich das Ammoniak, das durch Verbrennen des Weizens mit Aetznatronkalk entstanden war, in einem bekannten Volumen titrirter Schwefelsäure auffing, und vermittelst einer titrirten Lösung von Zuckerkalk die Menge der Schwefelsäure bestimmte, die durch das Ammoniak gesättigt worden war. Ich erfuhr dadurch zugleich die Menge des Ammoniaks. Ich habe erst nach zahlreichen synthetischen und vergleichenden Versuchen dieses Verfahren angenommen. Jetzt, wo ich durch eine langjährige Erfahrung die Resultate besser als damals zu schätzen vermag, als ich die Methode der Stickstoffbestimmung*) veröffentlichte, kann ich nicht umhin, hiermit auszusprechen, dass die Ausführung derselben bei weitem leichter, schneller und minder umständlich ist, als die nach der alten Methode, dass aber die Resultate im Allgemeinen weit genauer sind. Die Stickstoffbestimmung dem Volumen nach hat den Nachtheil, dass man stets etwas mehr Gas erhält, als man nach dem Stickstoffgehalt der organischen Substanz zu urtheilen, erhalten sollte. Dieses überschüssige Gas, das bald Wasserstoff, bald Stickstoffoxyd, selbst zuweilen Stickstoff aus der Luft der nicht gehörig davon befreiten Röhre, meistens aber ein Gemenge dieser Gase ist, erzeugt sich unter Umständen, die allerdings bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln entfernt werden können, die aber unvermeidlich sind, wenn man eine lange Reihe von Analysen auszuführen hat. Wenn man die Zusammensetzung reiner stickstoffhaltigen Substanzen zu bestimmen hat, die mindestens 15—16 p. C. Stickstoff enthalten, so ist das überschüssige Gas auf das Resultat der Analyse ohne wesentlichen Einfluss, da bei der Stickstoffbestimmung nur ein Plus von einigen Tausendteln hervorgebracht wird. Etwas anderes ist es aber, wenn man es mit organischen Substanzen zu thun hat, die wie bei dem Weizen, nur 2—3 p. C. Stickstoff enthalten; da dieser Ueberschuss von Gas eine constante Fehlerquelle bei einer kleinen Menge von Gas giebt, so bewirkt derselbe eine Störung der Resultate der Analyse, die um so grösser ist, je weniger Stickstoff die Substanz enthält. Die in gewissen Vegetabilien enthaltenen salpetersauren Salze gaben ausserdem nach dieser Methode ebenfalls Stickstoff, der sich mit dem aus der organischen Substanz

*) Dies. Journ. XLI, 122.

vereinigt; und es existirt bekanntlich kein Mittel um diese Salze für sich zu bestimmen, wenn sie in den Pflanzen in sehr kleiner Menge enthalten sind. Nach dem von mir angewendeten Verfahren erhält man den Stickstoff der salpetersauren Salze nicht. Letztere werden gar nicht, oder mindestens nicht so zersetzt, dass ihr Stickstoff beim Verbrennen der Substanz mit Natron-Kalk in Ammoniak verwandelt würde.

Aus den angeführten Gründen bin ich der Ansicht, dass die Stickstoffbestimmung, und folglich die der stickstoffhaltigen Substanzen der Vegetabilien, nach der von mir angewendeten Methode genauer ausfällt, als nach der gewöhnlich angewendeten. Ich zweifle nicht, dass sie einst gänzlich die alte Methode ersetzen wird, ausgenommen in den seltenen Fällen, wo der Stickstoff als Untersalpetersäure, Salpetersäure oder als eine andere Sauerstoffverbindung in der organischen Substanz enthalten ist. Die Chemiker, welche mein Verfahren angenommen haben, sind alle einig hinsichtlich der Genauigkeit und Einfachheit desselben, das mit einem alkalimetrischen Versuche zu vergleichen ist. Ich bemerke noch, dass eine Arbeit, die eine zahlreiche Reihe von Stickstoffverbindungen erfordert, wie es bei der vorliegenden der Fall ist, langwierig, mühsam und umständlich ist, wenn man den Stickstoff, als Gas bestimmt*).

Für die in Wasser unlöslichen Substanzen habe ich den Namen Kleber beibehalten, obgleich dieselben nicht aus dem eigentlichen Kleber bestehen, sondern ausserdem noch eine gewisse Menge Oel enthalten, ohne welches dieselben nicht aus dem Mehl ausgezogen werden können. Es versteht sich übrigens von selbst, dass ich vom Gesammtgewicht der stickstoffhaltigen Substanz, das ich durch die Bestimmung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak erfuhr, das Gewicht der in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanz (des Weizeneiweisses) abzog.

Durch Addition des Klebers zu dem Pflanzeneiweiss fand ich, was auch schon aus älteren Analysen hervorgegangen ist, dass die Menge der verschiedenen, im Weizen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen beträchtlich, je nach den verschiedenen Weizensorten differirt. So fand ich, dass eine Sorte aus der Provence

---

*) Seit der Abfassung dieser Arbeit erfuhr ich, durch Herrn Hofmann, das mein Verfahren der Stickstoffbestimmung in England allgemein bei der Düngeranalyse angewendet wird.

touzelle blanche) 9,8 p. C. stickstoffhaltiger Substanzen,
end ägyptischer Weizen von Herrn Vilmarin in Verrières
p. C. derselben Substanzen enthielt.

Ich fand bei der Prüfung zweier Proben von unverfälschtem
en Variationen in der Zusammensetzung, die bei denselben
en durch atmosphärische Einflüsse herrührten. So übergab
Herr Vilmarin eine Probe Weizen, der im Jahre 1844,
n mittel-trocknen Jahre, gewachsen war; derselbe enthielt
p. C. stickstoffhaltige Substanzen. Dieselbe Frucht, in dem
trocknen Jahre 1846 geärntet, enthielt 18,1 p. C. derselben
tanzen.

Obgleich beide Proben zu den halb harten Weizensorten ge-
en, so enthielten dieselben doch weit beträchtlichere Mengen
stoffhaltige Substanz als andere harte Weizensorten, so dass,
er Meinung nach, der angenommene Unterschied zwischen
hem und hartem Weizen eines soliden Grundes entbehrt.
haben gesehen, dass die Fettsubstanzen sich beinahe in
hen Verhältnissen in beiden Arten vorfinden. Dasselbe war
bei den stickstoffhaltigen Substanzen der Fall. Ich will
eswegs behaupten, dass bezüglich der Zusammensetzung
haupt kein Unterschied zwischen dem weichsten und dem
esten Weizen stattfände. Dieser Unterschied verschwindet
schon, wenn man letzteren mit dem halbharten vergleicht.
glaube auf alle Fälle, dass der Unterschied vielmehr in der
omischen Structur des Kornes als in dessen chemischer Zu-
nensetzung zu suchen ist.

In folgender Tabelle sind die Gewichtsmengen der löslichen
unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen in den von mir un-
chten Weizensorten zusammengestellt.

Touselle blanche aus der Provence	9,8	(Kleber und Albumin)
Spanischer Weizen	10,5	
Poulard roux	10,6	
Weisser flämischer Weizen	10,7	
Stachelweizen (Blé Herisson)	11,6	
Hardy White	12,5	
Weicher Weizen aus dem Banat	13,4	
Tangarock	13,6	
Odessaweizen	14,3	
Poulard bleu conique	15,3	
Mitadin du Midi	16,0	
Poulard bleu conique (Sehr trocknes Jahr)	18,1	
Egyptischer Weizen	20,6	
Polnischer Weizen	21,5	

Vergleicht man meine Analysen hinsichtlich der Menge der stickstoffhaltigen Substanz mit den von Boussingault mit Weizenmehl angestellten, so findet man, dass die in diesen Mehlsorten enthaltenen Mengen von Kleber und Albumin weit bedeutender, als die von mir in den Weizen gefundenen sind. Während meiner Analyse zufolge, der Weizen im Mittel 14,4 p. C. stickstoffhaltige Substanzen enthält, sind in der von Boussingault analysirten Mehlsorten im Mittel nicht weniger als 21,8 p. C. dieser Substanzen enthalten. Diese bedeutenden Differenzen haben zwei Ursachen, einmal hat Boussingault Mehl analysirt d. h. Weizen, aus dem die Cellulose und ein Theil der Fettsubstanz entfernt war, da die letztere zu grösserem Theile in der Kleie als in dem Mehl enthalten ist; das andere Mal bemerkte er, dass alle Weizensorten, von denen das Mehl analysirt worden war, in einem fetten Boden gebaut worden waren; dieser Umstand bewirkt die Vermehrung des Klebers im Weizen. Die von mir analysirten Weizensorten waren im Gegentheil aus den verbreitetesten Weizensorten des Handels ausgesucht worden.

Ich suchte mir nun über die Differenzen Rechenschaft zu geben, die durch die Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen des Weizens entstehen können, je nachdem man dieselbe nach dem von mir befolgten Verfahren, d. h. durch Bestimmung des Stickstoffs, oder durch Wägen des Glutens, den man durch Kneten des Mehles unter Wasser erhalten hat, vornimmt. Das letztere Verfahren wurde zuerst von Beccari, einem Arzte von Bologna, demselben, der den Kleber entdeckte, im Jahre 1742 befolgt und von Vauquelin bei seinen Mehlanalysen angewendet; es giebt, wenn es unter günstigen Bedingungen angewendet wird, Resultate, die den vermittelst der besten Methode erhaltenen wenig nachstehen. Es erschien mir von Interesse, diese Bedingungen zu ermitteln. Es ist eine bekannte Sache, das man, um gute Resultate zu erhalten 25—100 Grm. Mehl anwenden muss. Wenn man gut operirt, so erhält man verhältnissmässig um so mehr Kleber, je mehr man Mehl anwendete. Das Mehl darf ferner an keinem zu trocknen Orte aufbewahrt worden sein; war das Mehl am Feuer getrocknet worden, so ist eine Abscheidung des Klebers schwierig, und die Menge desselben fällt beträchtlich kleiner aus, als die aus nicht getrocknetem Mehl er-

haltene. Ich trocknete 100 Grm. Mehl bei 120° und machte daraus unter Beobachtung der bei der Darstellung des Klebers gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln einen Teig. Dieser Teig war kurz und liess sich in kleine Stückchen zerbrechen, während ein anderer, mit 100 Grm. nicht getrockneten Mehles dargestellt, kleisterähnlich war. Ersterer musste zwölf bis funfzehn Stunden stehen gelassen werden, damit der Kleber daraus abgeschieden werden konnte, der übrigens sehr elastisch geworden war. Dieser Teig gab 7,5 p. C. Kleber, während dasselbe nicht getrocknete Mehl 9 p. C. derselben Substanz und zwar schon nach einer Stunde nach dem Mengen mit Wasser gab.

Ein anderer Versuch liess mich den Einfluss der Fettsubstanz des Mehles auf die Darstellung des Klebers und ohne Zweifel auch auf die Darstellung des Brotes erkennen. Es wurden 2—300 Grm. Weizenmehl, dessen gute Beschaffenheit durch Bestimmung des darin enthaltenen Klebers ermittelt worden war, mit Aether behandelt. Ein Theil dieses von der Fettsubstanz befreiten Mehles wurde erst an der Luft, dann bei gelinder Temperatur getrocknet, und endlich einige Tage an der Luft stehen gelassen. Der daraus mit Wasser dargestellte Teig wurde zuerst ungefähr eine Stunde lang an einen warmen Ort hingestellt, das Ausziehen des Klebers, da der Teig nicht kleisterartig werden wollte, aber bis zum anderen Tag aufgespart. Ungeachtet dieser Vorsichtsmassregeln hinterliess der Teig, als derselbe auf die gewöhnliche Weise mit Wasser geknetet worden war, in der Hand des Arbeiters nicht die geringste Menge Kleber; die ganze Masse war in eine seifenartige, milchähnliche Flüssigkeit verwandelt worden, in der die stickstoffhaltige Substanz innig mit der Stärke gemischt blieb.

Ein anderer Versuch wurde in der Absicht angestellt zu untersuchen, ob die geringe Quantität Fettsubstanz, die sich in dem Mehl findet, hinreicht, um die Gesammtmenge des darin enthaltenen Klebers in den plastischen Zustand überzuführen. Nach dem eben angeführten Versuche zweifle ich nicht daran, dass diese Substanz gänzlich mit der unlöslichen stickstoffhaltigen Substanz verbunden bleibt, für welche sie so zu sagen das Bindemittel abgiebt. Zu 100 Grm. gewöhnlichem Mehl, von welchem eine Probe 9 p. C. trocknen Kleber gegeben hatte, wurden 4 Grm. aus dem *Mehl* ausgezogene Fettsubstanzen gesetzt.

[illegible] schwierig vor sich; darum zu diesem Mehl, das ungefähr 5 p. C. Fettsubstanzen enthielt, [illegible] selbst nach einstündigem Schlagen noch keine Consistenz angenommen hatte. Dieser Teig gab, nachdem er [illegible] ausgewaschen worden war, Kleber; es musste aber dabei sehr sorgfältig zu Werke gegangen werden, denn der Teig zertheilte sich in Wasser und der Kleber zerbrach in Stücke. Diese Stücke liessen sich nicht vereinigen. Der Kleber war nicht [illegible]. Diese 100 Grm. Mehl gaben 8.9 Grm. trocknen Kleber, folglich ungeachtet der Fettsubstanz eine kleinere Menge, als das nicht mit Fett vermischte Mehl.

Die Fettsubstanz also, welche die Natur in das Weizenkorn gebracht hat, ist darin in einem so richtigen Verhältniss enthalten, dass dieses Verhältniss nicht verändert werden kann, ohne diese Frucht in ihren wichtigsten Eigenschaften zu verändern. Auf diesen Punkt werde ich später bei Gelegenheit der Zusammensetzung der Weizenkleie zurückkommen.

Stärkemehl. Um die Analyse des Weizens, was die Hauptbestandtheile desselben betrifft, zu vervollständigen, bleibt mir nun noch übrig, von der Bestimmung der Stärke und der Cellulose zu sprechen. Was die mineralischen Bestandtheile des Weizens betrifft, die ich durch Einäschern einer grossen Anzahl von Weizenproben bestimmt habe, so variirt ihr Gewicht zwischen 1.5 und 2 p. C. Die Analyse dieser Salze bietet zahlreiche Schwierigkeiten dar, die ich bald beschreiben werde.

Die genaue Bestimmung der Stärke ist eine sehr schwierige Operation. Das Verfahren von **Vauquelin**, nach welchem man die Stärke nach ihrer Trennung von dem Kleber, sammelt, trocknet und wägt, kann bei dem Weizen keine Anwendung finden, da die Stärke mit der Kleie gemengt bleiben würde. So unvollkommen diese Methode auch ist, so halte ich sie dennoch für vorzüglicher, als jede andere, wenn es sich darum handelt, Mehl zu analysiren, obgleich nachgewiesen ist, dass Stärke in dem Kleber, und Kleber in der Stärke zurückbleibt. Ich halte dieselbe besonders für besser, als die von **Krocker** angewendete Methode, der sich in der neueren Zeit vielfach mit der Bestimmung des Stärkemehls in einer Anzahl von Nahrungsmitteln beschäftigt hat. **Krocker** verwandelt die Stärke vermittelst einer *kleinen* Menge Schwefelsäure durch Sieden in Zucker, und

führt diesen Zucker durch Bierhefe in Alkohol und Kohlensäure über. Durch Auffangen der Kohlensäure in geeigneten Apparaten berechnet er aus dem Gewicht dieser Säure die Menge des in den analysirten Substanzen enthaltenen Stärkemehls.

Diese Methode hat den Nachtheil, dass nicht nur die Stärke, sondern auch das in den verschiedenen Getreidearten namentlich in dem Weizen enthaltene Dextrin in Zucker übergeht, so dass durch die Zuckerbildung des Dextrins die Bestimmung der Stärke zu hoch ausfallen muss. Die von Krocker angegebenen Zahlen geben aber eine geringere Menge Stärke an, als in der That in dem Weizen enthalten ist, was in der bekannten Ungewissheit des Verfahrens der Gährung bei der Bestimmung des Zuckers seinen Grund haben mag. Das Verfahren von Biot ist jedenfalls genauer und schneller auszuführen.

Ich suchte die in dem Weizen enthaltene Stärke auf zweierlei Art zu bestimmen: 1. Durch Umwandlung der in dem Weizen enthaltenen Stärke, die vorher von den Fettsubstanzen und den in Wasser löslichen Körpern befreit worden war, vermittelst verdünnter Schwefelsäure in Zucker, und Wägen des aus unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen und aus Cellulose bestehenden Rückstandes; 2. durch ähnliche Umwandelung vermittelst Diastase und Wägen des Rückstandes. In dem einen wie in dem anderen Falle wurde die Einwirkung fortgesetzt, bis der Rückstand eine wässrige Jodlösung nicht mehr bläute. Um die Umwandelung der Stärke vermittelst Schwefelsäure auszuführen, setzt man nur einige Tropfen dieser Säure zu dem Wasser, in welchem sich der gewaschene und vorher von der Fettsubstanz befreite Weizen befindet, und leitet darauf Wasserdämpfe durch die Flüssigkeit. Braucht man die Vorsicht, die Operation sogleich nach dem Verschwinden der Stärke zu unterbrechen, so ist das Resultat, das man durch Wägen des gewaschenen und bei 110° getrockneten Rückstandes erhält, genau; denn das Gewicht der Stärke, das man durch den Gewichtsverlust der Stärke erfährt, giebt, zu dem Gewicht der anderen, für sich bestimmten Substanzen gerechnet, so ziemlich das Gesammtgewicht der angewendeten Substanz. Wird aber die Einwirkung der Schwefelsäure zu lange fortgesetzt, so wird eine kleine Menge der stickstoffhaltigen Substanz löslich, und die Bestimmung der Stärke fällt um einige *Hunderttheile zu hoch* aus.

Die Bestimmungsmethode durch die Diastase, die von [illegible]
gen Schriftstellern als sehr gute Resultate gebend, empfo[illegible]
wurde, zeigt einen umgekehrten Uebelstand. Die Methode be[illegible]
darin, die von der Fettsubstanz befreite, mit Wasser gewasc[illegible]
und mit warmem Wasser verdickte Stärke mit einem Au[illegible]
von Malz zusammenzubringen, und das Gemenge bei 50—
stehen zu lassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Jod
bläut wird. Man braucht mehrere Tage bis zu diesem Zeitp[illegible]
obgleich ich nachgewiesen habe, dass eine durch Jod stark
färbte Stärkelösung augenblicklich farblos wird, wenn man
selbe mit einem heissen Malzaufguss mengt. Da aber die T[illegible]
peratur eine niedrige ist, so desaggregirt sich die Substanz [illegible]
sam, und was man auch vornehmen möge, so bleibt doch
eine gewisse Menge von Stärkekügelchen, die von der Dia[illegible]
nicht angegriffen werden; diese Kügelchen sind von der
[illegible] Substanz so umhüllt, dass ihre Gegenwart selbst [illegible]
Jod nicht angezeigt wird. Das Gewicht dieses Rückstand[illegible]
demnach grösser als es sein sollte, und das Verhältniss
durch Differenz gefundenen Stärke fällt zu gering aus.

Wenn man alle übrigen Bestandtheile des Weizens best[illegible]
[illegible], kann man übrigens die Stärke aus dem Verlust berec[illegible]
[illegible] ein Verfahren angewendet haben,
[illegible] Bestimmung hätte direkt ausführen können;
[illegible] ist aber nicht zu entdecken. Ich meine, dass [illegible]
Umwandlung der gewaschenen Stärke des Mehls in Zucker
mittelst Schwefelsäure, und durch Bestimmung des Zuckers
[illegible] Polarisationsapparat bessere Resultate als
[illegible] Methode erhalten werden müssen, vo[illegible]
[illegible], dass die löslich gewordene stickstoffh[illegible]
[illegible] Licht ohne Einfluss ist.

Die durch die Umwandlung der Stärke in Zucker erh[illegible]
[illegible] weichen kaum um einige Hundertstel von den [illegible]
Berechnung gefundenen, d. h. von derjenigen Quantität ab,
[illegible] den direkt bestimmten Bestandtheilen des Weizens gere[illegible]
werden muss, um das Gewicht der angewendeten Substan[illegible]
vervollständigen. Ich habe demnach allen Grund, diese R[illegible]
tate für richtig zu halten. Sie beweisen, dass die in dem
[illegible] enthaltene Stärke im Mittel nicht über 64 p. C. bet[illegible]
Resultat stimmt mit dem einer Analyse des Weizens B[illegible]

ault's überein, der 63,2 p. C. Stärke fand, nicht aber mit
Krocker's, der die Menge der in drei Weizenproben ent-
ien Stärke nur auf 56,52 und 58 p. C. angiebt. Das von
erhaltene Resultat weicht in umgekehrter Richtung noch
von denen Rossignon's ab, die in Gasparin's Werke
sind; dieser Chemiker fand in fünfundzwanzig Weizensor-
8 und 87,5 p. C. Cellulose und Stärke; das Mittel ist.
p. C. für beide Substanzen. Ich weiss nicht, nach welcher
de diese Resultate erhalten worden sind; wie gross aber
der Antheil sei, den man der Cellulose zuschreibe, so
diese Resultate doch unmöglich; denn berücksichtigt man
ewicht der von Rossignon bestimmten stickstoffhaltigen
anzen, so gelangt man zu dem Schlusse, dass der Weizen
de, aus stickstoffhaltigen Substanzen, Stärke, Cellulose und
tens ein Hundertstel Dextrin, Zucker und mineralischen
ndtheilen. Diese Resultate haben demnach unsern berühm-
gronomen, Herrn Gasparin irre geleitet, wenn er nach der
ng der Resultate Rossignon's sagt: „die Quantität der
toffhaltigen Substanz kann bis auf 20,5 p. C. steigen, das
lement dieser Zahl giebt uns so ziemlich die Stärke, da
asse der übrigen Bestandtheile fast nicht in Betracht kommt."
m Mehl sind aber mindestens 25 p. C. Fettsubstanzen, Dex-
nd mineralische Bestandtheile enthalten, welche Herr Ros-
on zu erwähnen unterliess*).

Cellulose. Die Bestimmung der Cellulose im Weizen hat
lange Zeit beschäftigt, da kein Chemiker bis jetzt ein Ver-
n zu ihrer Bestimmung ausfindig gemacht hat. Millon,
sich zu gleicher Zeit mit mir mit der Bestimmung der Cel-
e beschäftigte und vor kurzer Zeit die Resultate sei-
Untersuchung veröffentlichte, hätte damals die Methode

*) Den Analysen Rossignon's zufolge beträgt die Zusammensetz-
des Weizens im Mittel:

Stickstoffhaltige Substanz	16,4
Stärke und Cellulose	81,4
Dextrin	0,3
Zucker	0,7
Fettsubstanz	0,1
Salze	0,1
Verlust	1,0
	100,0.

nicht angegeben, deren er sich bediente, um nachzuweisen, dass die Menge der Cellulose, die man in der Kleie und in dem Mehl annimmt, eine viel zu hohe ist. Ich bin hinsichtlich der Richtung der Resultate gänzlich mit Millon einverstanden, habe aber andere Resultate erhalten, weil ich wahrscheinlich eine andere Methode als er anwendete. Da sein Verfahren jetzt bekannt ist (dies. Journ. XLVII, 167), kann es mit dem meinigen verglichen werden, und diese Vergleichung wird nicht ohne Interesse sein. Denn eine genaue Bestimmung der Cellulose wird gewiss auf die Zusammensetzung, die man gegenwärtig den meisten der nutzbaren Vegetabilien zuschreibt, von grossem Einflusse sein.

Durch sorgfältige Prüfung der Einwirkung der Schwefelsäure bei verschiedener Concentration auf eine jede der in dem Weizen enthaltenen Substanzen, fand ich die in Folgendem beschriebene Methode. Ich habe nachgewiesen, dass, wenn man Stärke, trocknen oder feuchten Kleber mit Schwefelsäure die sechs Aequivalente Wasser enthält, folglich 100 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure mit 91,8 Gewichtstheilen Wasser, zusammengiesst, diese Körper aufgelöst werden, besonders wenn man die Mischung einige Zeit lang bis auf 70—80° erhitzt. Die Stärke verwandelt sich in Krümelzucker, die unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, welche den Kleber bilden, verwandeln sich zuerst in Produkte, die sich in der angewendeten Schwefelsäure lösen, aus der Lösung aber auf Zusatz von Wasser in Gestalt von Flocken wieder abscheiden; die Flocken lösen sich in zugesetzter Essigsäure wieder auf. Diese Substanzen werden in Wasser vollkommen löslich, wenn man die saure Mischung längere Zeit bei einer Temperatur erhitzt, die ihrem Siedepunkt nahe liegt. Deshalb versucht man diese Flüssigkeit von Zeit zu Zeit, und hört auf zu erwärmen, sobald sie sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt.

Bringt man gemahlenen Weizen vier und zwanzig Stunden lang mit Schwefelsäure die sechs Aequivalente Wasser enthält, bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so wird die anfänglich teigartige Masse flüssig und halb durchsichtig. Sie zeigt eine violette Färbung, die, wie ich glaube, von der Veränderung der fetten Substanz durch die Schwefelsäure herrührt; durch Erhitzen der Flüssigkeit wird die Masse schwärzlich und die Veränderung bedeutender. Diese Färbung verschwindet auf Zusatz von

Wasser und die Flüssigkeit enthält die Cellulose sowohl der äusseren Hülle der Körner als auch der innern Zellen in Lösung. Die auf einem Filter gesammelte breiartige Cellulose wird erst mit heissem Wasser, dann mit Aetzkalilösung gewaschen, wodurch eine fette und eine braune Substanz weggenommen wird, die sich in reichlicher Menge in diesem Rückstand finden. Nach wiederholtem Waschen mit warmem Wasser, mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether wird das Filter bei 110° getrocknet. Die Tara des Filters erfährt man durch ein gleichgrosses von demselben Papier, das mit denselben erwähnten Flüssigkeiten gewaschen worden ist. Die Gewichtszunahme giebt uns die Menge der in der analysirten Substanz enthaltenen Cellulose.

Prüft man die nach diesem Verfahren erhaltene Cellulose unter dem Mikroskop, so kann man nichts anderes als die Substanz selbst in Gestalt langer, dünner, aber keineswegs veränderten Zellen erkennen. Das Gewebe am Innern des Kornes unterscheidet sich vom inneren Zellgewebe dadurch, dass letzteres vollkommen farblos ist, während das erstere eine hellbraune Färbung zeigt, die besonders zu bemerken ist, wenn die Cellulose von rothem oder von hartem Weizen herrührte. Die Cellulose der äusseren Rinde scheint ebenfalls dicker zu sein.

Das so eben beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Cellulose scheint mir bei den meisten Vegetabilien anwendbar zu sein. Es ist indess nicht unmöglich, dass die wenig aggregirte Cellulose gewisser Pflanzen mindestens zum Theil durch Schwefelsäure mit sechs Aequivalenten Wasser aufgelöst werden kann, die aber das Filtrirpapier nicht verändert, denn sie filtrirt durch dasselbe, ohne es zu durchlöchern. Wäre es der Fall, so könnte man eine schwächere Säure anwenden, die sehr wahrscheinlich noch in der Wärme und selbst in der Kälte alle vegetabilischen Substanzeu, welche die Cellulose begleiten, auflösen würde.

Der nach diesem Verfahren behandelte gemahlene Weizen gab weit kleinere Mengen Cellulose, als man gewöhnlich in dem Weizen anzunehmen gewöhnt ist. Ich führe einige der erhaltenen Zahlen an:

21,5 Grm. weisser flämischer Weizen gaben 0,400 Grm. Cellulose, entsprechend 1,8 p. C.

15 Grm. eines anderen Weizens (*Blé poulard*) gaben 0,225

Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C. Eine andere Analyse desselben Weizens gab 1,9 p. C.

15 Grm. einer Weizensorte (*Hardy White*) gaben 0,225 Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C.

15 Grm. eines anderen Weizens (*Mitadin du Midi*) gaben 0,220 Grm. Cellulose, entsprechend 1,4 p. C.

42,50 Grm. Weizen (*Tangarock*) gaben 1,004 Grm. Cellulose, entsprechend 2,3 p. C.

300 Grm. durch Schwefelsäure und Wasserdämpfe desaggregirt, von vier verschiedenen Weizensorten herrührend gaben 4,500 Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C.

Diese Analysen zeigen, dass die Quantität der im Weizen enthaltenen Cellulose weit kleiner ist, als man gewöhnlich annimmt. Ich glaube, dass sogar die von mir erhaltenen Mengen, noch zu hoch sind, denn ich habe niemals, ungeachtet der wiederholten Anwendung der Lösungsmittel, die Cellulose vollkommen farblos erhalten können. Diese Cellulose ist augenscheinlich nicht nur die äussere Rinde des Kornes die beim Beuteln zum grössten Theile in der Kleie zurückbleibt, sondern auch das Zellengewebe des Innern der Körner. Letzteres muss in das Mehl übergehen; sie findet sich darin aber in so kleiner Menge, dass eine genaue Bestimmung desselben mir fast unmöglich scheint. Die geringe Quantität Cellulose, die ich in dem Weizen gefunden habe, veranlasste mich zu untersuchen, ob ich dieselbe in der Kleie gleichsam concentrirt finden würde. Ich behandelte vier Proben von käuflicher Kleie mit Schwefelsäure und sechs Aequivalenten Wasser und wusch darauf den Rückstand mit Essigsäure, Ammoniak, Kali, Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Diese Proben gaben in 100 Theilen:

Cellulose	7,0	7,8	9,3	8,0	Im Mittel 8,0 p. C.

Vergleicht man das Mittel dieser Zahlen mit der Zahl, die die Menge der in dem Weizen enthaltenen Cellulose ausdrückt, nimmt man ferner an, dass alle Cellulose in die Kleie übergeht (was jedoch, streng genommen, nicht der Fall ist), so findet man, dass die Kleie, die 8 p. C. Cellulose enthält, von einer Weizensorte herrührt, die den fünften Theil ihres Gewichtes an Kleie geliefert haben würde. Es ist diess ein Resultat, das man in der Praxis oft bei den gewöhnlichen Mahlverfahren erhält.

ultate stimmen mit denen von
iemiker in verschiedenen Kleien-
fand. Was den Schluss anbelangt,
ier Kleie zieht: *dass die Kleie eine
ibstanz sei,* so erlaube ich mir zu be-
Schluss etwas Neues nicht enthält, die
rhaltung der Kleie in dem Mehl, das zur
mmt ist, scheint mir aber nicht allein von
er Cellulose, sondern auch von der überschüs-
ıbstanz, die durch das Beuteln von dem gemah-
getrennt wird, und nicht minder nützlich ist, als
selbst, herzurühren. Ebenso wie Millon habe ich
dass die Kleie 3 bis 3,5 p. C. Fettsubstanz enthält. Du-
oussingault und Payen sind schon früher zu dem-
sultat gelangt. Dumas führt sogar die Analyse ei-
00 getrockneten Kleie an, welche 5,5 p. C. Fettsub-
hält. 100 Theile Weizen hatten aber freilich nur 13,7
eie geliefert. Ich prüfte vergleichungsweise viele Pro-
Kleie und Mehl von ein und demselben Weizen und
e mich, dass die Menge der Fettsubstanzen in der
Drittel von der in dem Mehl enthaltenen ausmacht.
ıktum findet seine Erklärung, wenn man bedenkt, dass
des Weizens, der so reich an Fettsubstanz ist, zum
Theile von der äusseren Hülle zurückgehalten wird,
r die Kleie bildet. So beträgt die Fettsubstanz der bes-
sorten nie mehr als 1 p. C. Ich halte dieses Verhält-
nothwendig zur Brotbereitung, ich glaube aber auch
selbe nicht ungestraft abgeändert werden kann, wenn
ein nährendes Brot, sondern auch — bei Nahrungs-
in wesentlicher Punkt — ein schmackhaftes Brot von
Aussehn dargestellt werden soll. Das, was dem Haus-
sin bis) den grauen Schein, das Durchscheinende und
ıschaft, mehr Wasser zurückzuhalten, als das feinere
heilt, ist weniger die darin enthaltene Cellulose, als
die Fettsubstanz, die sich darin in grösserer Menge als
ineren Brote findet. Diess tritt besonders bei dem Rog-
hervor, dessen Mehl nach Boussingault 3,5 p. C.
anzen enthält. Wenn dieses Brot hygroscopischer ist,
ıus Weizen *dargestellte*, wenn es schwieriger zu berei-

ten ist, obgleich es so ziemlich dieselbe Menge der stickstoffhaltigen Substanzen enthält, so muss man nothwendigerweise der verhältnissmässig grossen Menge von Fettsubstanzen diese Differenzen zuschreiben. Diese Beobachtungen haben keineswegs zum Zweck, die Verbesserungen, die Millon bei der Fabrikation des Commisbrotes einzuführen vorschlägt, in Zweifel zu ziehen, sie sollen aber zeigen, dass der Unterschied zwischen diesem Brot und dem weissen nicht nur von einigen Procenten Holzfaser mehr oder weniger, sondern hauptsächlich von überschüssiger Fettsubstanz herrührt, welche sich der Brotbereitung entgegensetzt. Ich werde übrigens bei der Untersuchung der Panification der verschiedenen Cerealien auf diese wichtige Frage zurückkommen.

Analyse der Weizenarten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Wasser	14,6	13,6	14,6	15,2	13,2	13,9	14,4	13,2	13,6	13,2	14,5	13,5	15,2	14,8
Fettsubstanz	1,0	1,1	1,3	1,5	1,2	1,0	1,0	1,2	1,1	1,5	1,1	1,1	1,8	1,9
In Wasser unlösl. stickstoffhaltige Substanz	8,3	10,5	8,1	12,7	10,0	8,7	13,8	16,7	14,4	19,8	11,8	19,1	8,9	12,2
In Wasser lösl. stickstoffhaltige Substanz (Albumin)	2,4	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,4	1,6	1,7	1,6	1,5	1,8	1,4
Stickstofffreie lösliche Substanz (Dextrin)	9,2	10,5	8,1	6,3	6,8	7,8	7,2	5,9	6,4	6,8	5,4	6,0	7,3	7,9
Stärke	62,7	60,8	66,1	61,3	67,1	66,7	59,9	59,7	59,8	55,1	65,6	58,8	63,6	57,9
Cellulose	1,8	1,5	—	—	—	—	1,5	—	1,4	—	—	—	—	2,3
Salze	—	—	—	1,4	—	—	1,9	1,9	1,7	1,9	—	—	—	1,6

1. Weisser flämischer Weizen.
2. Hardy White.
3. Touselle blanche aus der Provence.
4. Odessaer Weizen.
5. Stachelweizen.
6. Poulard roux.
7. Poulard bleu conique (Mitteljahr).
8. Poulard bleu conique (Trocknes Jahr).
9. Mitadin du Midi.
10. Polnischer Weizen.
11. Ungarischer Weizen aus dem Banat.
12. Egyptischer Weizen.
13. Spanischer Weizen.
14. Tangarock.

XXXIII.
Ueber eine neue Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff.

Von

E. Millon.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, 237.*)

Als ich eine Chlorverbindung des Schwefels darzustellen suchte, die chlorreicher als die Verbindung S Cl ist, bemerkte ich schon seit mehreren Jahren die Bildung eines krystallinischen Produktes, das ich für eine Verbindung von Schwefel und Chlor hielt.

Als ich eben diese Verbindung mehrmals darstellte, fand ich, dass sich dieselbe um so leichter bildet, je mehr das angewendete Chlor feucht und im grossen Ueberschusse vorhanden war. Von diesem Augenblick an vermuthete ich die Gegenwart des Sauerstoffs. Mit Hülfe einer eigenthümlichen Methode gelang es mir, dieses Produkt in weit beträchtlicherer Menge zu erhalten. Darauf nahm ich die Analyse vor und entdeckte ausser einer grossen Menge Sauerstoff, gewisse Eigenschaften einer isomeren Modification, die man sonst unter den Mineralkörpern ziemlich selten antrifft.

Man erhält diese neue Verbindung, wenn man einige Tropfen Chlorschwefel in ein unvollkommen getrocknetes Gefäss, in welchem sich feuchtes Chlorgas befindet, fallen lässt. Eine zu grosse Feuchtigkeit zerstört aber augenblicklich die neue Verbindung, oder verzögert mindestens ihre Bildung. Unter den angegebenen Umständen aber, bedeckt sich die innere Fläche des Glases mit farblosen durchsichtigen Krystallen. Diese neue Verbindung lässt sich aber nicht von den Wänden des Glases losmachen, da sie an der feuchten Luft schnell zerstört wird. Um sie in grösserer Menge zur Anstellung einiger Versuche darzustellen verfährt man folgendermassen:

In ein mit feuchtem Chlor angefülltes Gefäss von 4—5 Litern Capacität, bringt man zuerst 20—30 Grm. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel und darauf 2—3 Grm. Wasser. Man schüttelt um und lässt das Gefäss in einem Frostgemisch von

Eis und Kochsalz während vier bis fünf Stunden. Es entwickelt sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure. Darauf füllt man das Gefäss von Neuem mit Chlor und bringt es abermals in das Frostgemisch. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis der Chlorschwefel in eine krystalliniche Masse verwandelt worden ist, in welcher sich überschüssiger Chlorschwefel befindet. Dieser Bildung der bald aus feinen Nadeln, bald aus breiten rhomboëdrischen Säulen bestehenden Krystalle geht gewöhnlich die Bildung einer gelben Flüssigkeit voraus, die schwerer als Chlorschwefel ist, und sich von demselben wie ein Oel abscheidet.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind nur schwierig von anhängendem Chlor und einer geringen Menge entstandener Schwefelsäure zu trennen. Es gelingt nur dadurch, dass man einen durch Schwefelsäure getrockneten Chlorgasstrom zehn bis zwölf Stunden lang durch das Gefäss leitet. Zu gleicher Zeit als das trockne Chlorgas durch den Ballon geht, verflüchtigt man die Krystalle vermittelst glühender Kohlen von einer Seite des Gefässes auf die andere. Ungeachtet dieser mühsamen Arbeit enthalten die Krystalle doch noch Spuren von Chlorschwefel und Schwefelsäure die durch die Analyse nachgewiesen werden.

Es ist fast unmöglich, diese Krystalle unmittelbar nach ihrer Entstehung zu analysiren, da sie, mit Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren zusammengebracht, ausserordentlich heftig zersetzt und nach allen Seiten herum geschleudert worden. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen benutzte ich folgende interessante Eigenschaft. Wenn die Krystalle so viel als möglich von dem Chlorschwefel befreit worden sind, bringt man sie in eine an dem einen Ende verschlossene, vollkommen trockne Glasröhre, und zieht letztere vor der Lampe an dem offenen Ende möglichst schnell aus. Nach Verlauf von zwei bis drei Monaten bemerkt man, dass die Krystalle weich und teigartig werden; nach sieben bis acht Monaten ist die Masse in ein sehr dünnflüssiges Liquidum von gelblicher Farbe verwandelt worden. Es findet keine Absorption, keine Zersetzung der Verbindung statt, die auf keine Weise, selbst nicht durch Anwendung einer Kälte von — 18° in den festen Zustand übergeführt werden kann.

Es findet demnach hier eine isomere Umwandelung statt, die sich nicht nur durch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch völlig veränderte chemische Eigenschaften äussert. So zeigt das mit Wasser zusammengebrachte Liquidum nicht mehr das Geräusch von ins Wasser getauchtem glühenden Eisen; es lässt sich ferner mit verdünnten Säuren, Alkohol und Wasser behandeln, und setzt sich ruhig in Gestalt eines Oeles am Boden dieser Flüssigkeiten ab, das mit der Zeit vollständig in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Chlorwasserstoffsäure übergeführt wird.

Diese Umwandlung ist mit der Analyse vollkommen in Einung, nach welcher diese Substanz als eine Verbindung von hwefel, Chlor und Sauerstoff in folgenden Verhältnisse

$$S_2OCl_2$$

trachtet werden muss.

Die Verbindung ist demnach von der von Regnault entckten Chlorschwefelverbindung SO_2Cl und der von H. Rose alysirten Flüssigkeit von der Formel:

$$S_2O_5Cl$$

schieden.

Die Analyse der beschriebenen Verbindung, die man mit n Namen *Chlorunterschwefelverbindung* (*Composé hypochlorosulfurique*) bezeichnen kann, lässt sich mit der löslichen Verbindung leicht ausführen. Man füllt ein gewogenes Kölbchen t dieser Flüssigkeit und zerbricht dasselbe in einem mit saltriger Salpetersäure angefülltem Gefäss. Die Lebhaftigkeit der aktion wird durch Abkühlen des Gefässes gehemmt. Darauf rd der Schwefel als schwefelsaurer Baryt und das Chlor als lorsilber bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung der Verbindung $S_2O_3Cl_2$ t folgende:

S_2	400,0	25.20
O_3	300,0	19,93
Cl_2	886,0	55,87
	1586,4	100,00.

Ein erstes, unvollständig von Chlorschwefel und Schwefelure gereinigtes Produkt gab:

Schwefel	27,05
Chlor	54,06

Ein zweites Produkt von Krystallen, die mehrere Mal in einem Strom von trocknem Chlorgas verflüchtigt worden waren, gab:

Schwefel	26,13
Chlor	55,02

Mit diesen Zahlen lässt sich unmöglich eine andere Formel ls die eben angegebene in Einklang bringen.

XXXIX.

Einige Notizen über die Zuckerindustrie.

Von

Barreswil.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 351.*)

Aus dem Zuckerrohr und der Runkelrübe die grösstmöglichste enge Zucker von erster Qualität und tadellosem Geschmack zu er-

zeugen, das ist heutzutage eine Hauptaufgabe, eine Tagesfrage. Ein Jeder bemüht sich zur Lösung derselben beizutragen, sei es durch ein neues Verfahren oder durch die Verbesserung eines schon bestehenden. Ich habe die Absicht alle diese Verfahren zu prüfen, und um besser verstanden zu werden, werde ich diese Verfahren nach der Fabrikationsweise durchgehen.

Das Zuckerrohr und die Runkelrübe enthalten einen zuckerhaltigen Saft; um den Saft abzuscheiden, wird das erstere zerquetscht, die letztere zerrieben, und die erhaltene zerkleinerte Masse so viel als möglich ausgepresst. Nichtsdestoweniger bleibt ein Theil des Zuckers in den Zuckerstroh (der Bagasse), und in dem ausgepressten Rübenbrei zurück, letzterer dient als Viehfutter, ersteres als Brennmaterial. Angestellte Versuche haben aber gezeigt, dass man einen grösseren Nutzen hat, wenn man, entweder durch besseres Zerkleinern des Zuckerrohres oder durch Auswaschen des Rübenbreies, allen Zucker auszuziehen suchte.

Der Zuckersaft ist keineswegs eine einfache Lösung von Zucker in Wasser; er ist vielmehr ein complexer Saft, in welchem jedoch der Zucker der vorherrschende Bestandtheil ist. Wie jeder andere Saft enthält derselbe organische stickstoffhaltige, allen Thieren und Pflanzen gemeinsame Stoffe, die als Fermente die grössten Feinde des Zuckers sind, da sie denselben schnell in je nach den Umständen verschiedene Produkte, in Alkohol, Milchsäure, Buttersäure u. s. w. verwandeln, sich ausserdem entweder von selbst, oder durch die vereinigte Einwirkung der Luft und des Eisens der angewendeten Gefässe färben, ebenso wie diess mit einem Apfel der Fall ist, den man mit einem Messer durchschnitten hat. Das Erste ist demnach, den Zucker vor der zerstörenden Einwirkung dieser Fermente zu schützen.

Mege erinnert an die Analyse von Achard, er empfiehlt die Anwendung von Schwefelsäure, die allerdings einen klaren und farblosen Saft giebt, welcher aber den Zucker verändert.

Melsens empfiehlt, die Idee von Prout benutzend, die Anwendung der schwefligen Säure, wodurch man jede Färbung des Saftes, jede Einwirkung des Fermentes vermeidet und sogleich Zucker in Broten erhält, der nicht raffinirt zu werden braucht. Das Verfahren der Zuckerfabrikation könnte dadurch vielleicht ebenso einfach, wie das bei der Salzgewinnung werden. Dieses System hat sehr viel für sich. Wenn die Anwendung der schwefligen Säure ohne Gefahr für den Zucker ist, so würde damit eine immense Ersparniss verknüpft sein; würde der Zucker aber angegriffen, so würde sich die Anwendung der schwefligen Säure auf die Länder beschränken, in denen die Zuckerfabrikation so weit zurück ist, dass ein beträchtlicher Antheil des Zuckers nach dem gegenwärtigen Verfahren verloren geht, und man es schon für einen grossen Vor-

theil hält, wenn man die Produkte bei gleicher Quantität von besserer Qualität und mit geringeren Kosten erhält.

Nach dem allgemein angewendeten Verfahren scheidet man die Fermente mittelst Kalk aus, welcher dieselben coagulirt und abscheidet. Dieses Mittel ist eins der besten, da der Kalk wohlfeil zu haben ist und ausgezeichnete Resultate giebt, es hat aber den Nachtheil, dass durch den Kalk Zucker gelöst wird. Da man nun stets etwas zuviel Kalk zusetzen muss, um sicher zu sein, genug zugesetzt zu haben, so löst der Ueberschuss einen Theil der Fermente wieder auf und das Remedium wirkt als Gift. Der Zucker färbt sich und der Syrup wird schleimig.

Die meisten Fabrikanten setzen so wenig als möglich Kalk hinzu und rechnen auf die Wirkung der Thierkohle, um den geringen Ueberschuss aufzunehmen. Einige wenden eine grössere Menge an und neutralisiren den Ueberschuss durch schwefelsaure Thonerde, durch schwefelsaures Zinkoxyd, durch sauren phosphorsauren Kalk, oder durch unlösliche Substanzen, wie durch Stearinsäure, Kieselsäure, Pektinsäure, Huminsäure u. s. w.

Kuhlmann empfiehlt die Anwendung der Kohlensäure. Rousseau sättigt die zuckerhaltige Substanz vollkommen mit Kalk, so dass derselbe nicht nur auf die zu fällenden Substanzen, sondern auch auf die Gesammtmenge des Zuckers einwirkt; ebenso wie Kuhlmann scheidet er den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure aus.

Welches Verfahren man auch angewendet habe, so ist der Zucker doch stets mehr oder weniger von seinen Fermenten befreit. Die Thierkohle dient dazu, die Reinigung zu vollenden. Der Saft wird so weit abgedampft, bis der Zucker anfängt herauszukrystallisiren; beim Erkalten scheidet sich der Zucker in Krystallen aus, die mit einem um so schleimigern und gefärbtern Syrup imprägnirt sind, je weniger der angewendete Saft gereinigt war. Dieses Gemenge von Krystallen und Syrup wird in Formen sich selbst überlassen, in welchen die Krystalle durch Abtropfen von der Melasse getrennt werden. Die Trennung des Zuckers von der Melasse kann auch in den Centifrugal-Trockenmaschinen geschehen, welche aus zwei in einen Kasten eingeschlossenen und an den entgegengesetzten Seiten einer horizontalen Axe befestigten Körben von Metallgeflecht besteht. Wird in diese Körbe das Gemenge von Zucker und Melasse gebracht, und die Axe, vermittelst einer durch Räderwerk mit derselben verbundenen Kurbel rasch umgedreht, so werden Krystalle und Melasse gegen die Wände der Körbe geschleudert; der Syrup geht durch die Maschen des Geflechts, während der Zucker in den Körben zurückbleibt. Das erstere Verfahren ist langwierig und verlangt mehrere Wochen Zeit, das zweite ist in einigen Minuten *beendigt. Welchem dieser* beiden Verfahren der Vorzug

gebührt, ist, der Verschiedenheit der Ansichten wegen, noc
ausgemittelt.

Nach diesen verschiedenen Verfahren sucht man so '
möglich krystallisirbaren Zucker zu erhalten; ausserdem ble
schleimiger Syrup zurück, der, nachdem derselbe einige .
lang gestanden hat, einige Krystalle liefert, dann durch die i
selben enthaltenen fremden Körper zu krystallisiren aufhört.
Syrup ist die *Melasse*. Der Syrup des Zuckerrohrs wird in
Gegenden als Surrogat des Zuckers in allen Beziehungen an
det. Der Runkelrübensyrup wird in Alkohol verwandelt, der :
dem als letztes Produkt Kalisalze giebt.

Dubrunfaut und Leplay bemühten sich, aus den M
allen Zucker abzuscheiden, so dass nur ein Rückstand blie
nicht mehr krystallisirte, nicht der Unreinigkeit wegen, als v
deshalb, weil derselbe keinen krystallisirbaren Zucker mehr
Sie behandeln die Melasse mit Schwefelbaryum oder Baryt, w
ein Niederschlag entsteht, der aus einer besonders in warme
ser wenig löslichen Verbindung von Zucker und Baryt bestel
ser Niederschlag wird ausgewaschen und daraus der Zucke
Abscheiden des Baryts durch eine Säure (Kohlensäure oder :
felsäure) isolirt. Diess sind die neuen Verfahren, die haupts
die Fabrikation des Zuckers betreffen. Das Verfahren von S
bezieht sich hauptsächlich auf die Raffination des Zuckers.

Die nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Zu
ten sind mehr oder weniger unrein. Scoffen reinigt dieselbe
basisch essigsaures Bleioxyd, wodurch nicht der Zucker, wo
die organischen Substanzen gefällt werden, die sich dem A
pfen des Saftes und der Krystallisation des Zuckers entgegen
Die Bleiverbindungen sind aber giftig und um so gefährlich
sie süss schmecken, und ihre Gegenwart demnach nicht dur
Geschmack angezeigt wird. Scoffen isolirt sie, seiner .
und dem Zeugniss der berühmtesten Chemiker Englands :
vermittelst schwefliger Säure.

Es kann sein, dass nach diesem Verfahren etwas Zuck
stört wird, so viel steht aber fest, dass nach demselben die
sten Produkte aus Zuckerarten erhalten werden, aus welch
bisher nur geringere Qualitäten erhalten konnte.

Alle diese Methoden sind von Wichtigkeit, alle verlang
gleichem Rechte die Aufmerksamkeit der Gewerbtreibende
behalte mir vor, einige derselben zu analysiren und den Erf
Untersuchung zu seiner Zeit mitzutheilen. Bei allen diese
fahren sind Versuche im Grossen angestellt worden, die i
Beziehung die günstigsten Resultate lieferten; einige derselbe
jedoch unbedingt verworfen worden, andere werden es ohne
fel binnen Kurzem sein. Ueber den Werth dieser Methoden l
nur Erfahrung und Thatsachen entscheiden.

Literarischer Anzeiger.

1850. № II.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand* beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz, 1¼ Ngr.

Druck von J. H. Nagel in Leipzig.

XL.

Jeber das Vorkommen des Jods in allen Süsswasserpflanzen, nebst Schlussfolgerungen daraus für die Geognosie, die Pflanzenphysiologie, die Therapie und vielleicht auch für die Industrie.

Von

Ad. Chatin.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 418.)

Einer der grössten Botaniker Englands, Lindley führt in inem *The vegetable Kingdom,* London 1847, S. 353 an, dass er Beobachtung von Müller*) zufolge, die Kresse (*Nasturtium fficinale*) Jod enthalte. Diese Beobachtung ist wenig bekannt nd schien mir der Bestätigung werth. Es war meine Absicht ı untersuchen, ob das Vorkommen des Jods in dieser Pflanze gründet sei, und ob der Jodgehalt nicht vielleicht aus einem oden, zu welchem das Meerwasser Zutritt hat, oder der in der ähe von Salinen liegt, oder endlich der durch jodhaltige Quellen feuchtet wird, herrühren könne. Ich kenne die Bedingungen cht, unter denen die von Müller analysirte Pflanze gewachn ist**). Die Entdeckung des Jod aber in Kresse, die in der ngegend von Paris gewachsen war, zeigte mir der allgemein genommenen Ansicht zuwider, dass sich dieser Körper nicht sschliesslich in dem Bereiche salzhaltiger Wässer oder Minelquellen findet.

---

*) Archiv. der Pharm. XXXV, 40.

**) Die von Müller, Apotheker in Rosswein, analysirten Pflanzen sind denfalls in der Gegend von Rosswein gewachsen, einer Stadt, in dem Nähe Meerwasser, Salinen oder jodhaltige Quellen nicht vorkommen. D. Red.

Zuerst drängten sich zwei Fragen auf:

Ist das in der Kresse gefundene Jod dieser Pflanzenspecie eigenthümlich? oder kommt dasselbe, ebenso wie der Stickstoff un der Schwefel in den meisten Arten der Familie der Cruciferen vo

Um eine befriedigende Lösung dieser Frage zu erlange analysirte ich nach und nach folgende Pflanzen:

Arabis alpina L; die ganze Pflanze.

Täschelkraut (*Capsella bursa pastoris, Moen*); die gan Pflanze.

Kohl (*Brassica oleracea*, *L. v. capitata*); die Blätter.

Cochlearia officinalis L.; die Blätter.

Alyssum saxatile L; die ganze Pflanze.

Draba verna L; die ganze Pflanze.

Sisymbrium officinale; die ganze Pflanze.

Hesperis matronalis L; die ganze Pflanze.

Weisser Senf (*Sinapis alba L;*) die Samen.

Schwarzer Senf (*Brassica nigra, Koch*); die Samen.

Radischen (*Raphanus sativus, L. v. radicula*); Wur und Blätter.

Meerrettig (*Cochlearia Armoracia L.*); Wurzel.

Diplotaxis tenuifolia, D. C. grüne Theile.

Nasturtium amphibium, R. Br. aus der Seine; Wur und Blätter.

Iberis sempervirens L.; grüne Theile.

Das *Nasturtium amphibium* nur giebt Spuren von Jod; war diess aber hinreichend, um nachzuweisen, dass das J nicht allein in der Kresse, die im Bereich von Salz- oder Mi ralquellen gewachsen ist, vorkommt, und dass dasselbe ke allgemeiner Bestandtheil der Cruciferen ist.

Da die Ursache der gleichzeitigen Gegenwart des Jods dem *Nasturtium amphibium* und der Kresse nicht auf botan schen Analogien beruht, so war zu untersuchen, ob wir di selbe vielleicht in beiden Arten gemeinsamen äusseren Bedin ungen finden, nämlich in ihrem Vorkommen in mitten des Wa sers. Diese Conjectur gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wen man bedenkt, dass der Meerrettig, das Sisymbrium u. s. w. i welchen ich kein Jod nachweisen konnte, Landpflanzen sind. D Bestätigung dieser Ansicht konnte nur durch die Analyse vo Wasserpflanzen aus verschiedenen natürlichen Gruppen erfolgen

Die erste Species, die sich mir zu diesem Zwecke darbot, ar die grosse Sumpfbinse (*Scirpus lacustris L.*) die bekannt- h zum Flechten der grossen in Paris häufig benutzten Stroh- atten Anwendung findet. Die Analyse einiger dieser Matten igte mir deutlich die Gegenwart von Jod; ein gleiches Resul- it erhielt ich mit den Wurzeln der Seerose (*Nymphaea*) und n Blättern des Wasserpfeffers.

Das Vorkommen des Jods in den Wasserpflanzen zeigt sich ier schon mit einem so allgemeinen Charakter, dass ich gestützt if einige Beobachtungen bezüglich der ungleichen Deutlichkeit r Reactionen folgende Reihe von Analysen anstellen konnte, e die Hauptsache bestätigen und einige Umstände aufklären, iter welchen dieselbe modificirt wird. Ich führe nun die Reihe eser Analysen an:

Kresse (*Nasturtium officinale, R. Br.*); aus stehendem Ge- isser unter der Terrasse von St. Germain; Spuren von Jod.

Kresse aus fliessenden Gewässern in Enghien; deutliche eaktion.

Kresse aus fliessenden Gewässern aus der Gegend von Sen- ; sehr deutliche Reaktion.

Dotterblume (*Caltha palustris L.*) aus den Morästen von lle d'Avray; Spuren.

Caltha palustris aus den Sümpfen von Havre; Spuren.

Carex paludosa aus den Morästen von Ville d'Avray; puren.

Carex caespitosa aus den Morästen von Ville d'Avray; puren.

Villarsia Nymphoïdes aus dem Teiche von Saint-Cucufas; eutliche Reaktion.

Villarsia Nymphoïdes aus der Marne; deutliche Reaktion.

Villarsia aus einem Flusse Neuhollands; sehr deutliche eaktion.

Nelumbium luteum aus Nordamerika; Spuren.

Nelumbium speciosum aus Asien; Spuren.

Lotos (*Nymphaea Lotus*) aus Egypten; Spuren.

Myriophyllum verticillatum aus Quellen von Ville d'Avray; ehr deutliche Reaktion.

Ceratophyllum submersum aus Quellen von Ville d'Avray; ehr deutliche Reaktion.

Ceratophyllum demersum aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Potamogeton crispum aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Potamogeton crispum aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaktion.

Potamogeton pectinatum aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Nymphaea alba aus den Sümpfen bei Auteuil; Spuren.

Nuphar luteum aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Nuphar luteum aus Gard; sehr deutliche Reaktion.

Gemeines Schilf (*Phragmites communis*) aus den kleinen Teichen von Meudon; Spuren.

Gemeines Schilf aus dem grossen Teiche von St. Quentin bei St. Cyr; sehr deutliche Reaktion.

Scirpus lacustris aus den kleinen Teichen von Meudon;

Scirpus lacustris aus dem Teich von St. Quentin; sehr deutliche Spuren.

Typha angustifolia aus St. Quentin; sehr deutliche Reaktion.

Typha minima aus den Sümpfen von Tullins (*Isère*); Spuren.

Littorella lacustris von St. Quentin; sehr deutliche Reaktion.

Ranunculus fluitans aus Loing; sehr deutliche Reaktion.

Ranunculus aquatilis aus den Sümpfen von Satory; Spuren.

Sagittaria sagittifolia aus der Seine bei Neuilly; sehr deutliche Reaktion.

Chara foedita aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Chara foedita aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaktion.

Conferva crispata aus stehenden Gewässern von Enghien; Spuren.

Conferva crispata aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Wasserlinse (*Lemna minor*) aus stehenden Gewässern von Enghien; Spuren.

Callitriche aquatica aus fliessenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Glyceria fluitans aus fliessenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Helosciadium nodiflorum aus fliessenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Rumex conglomeratus et crispus vom Rande eines Baches zu Chesnay; geringe Spuren.

Sium angustifolium aus den Bächen von Chesnay; sehr deutliche Reaktion.

Epilobium tetragonum aus den Bächen von Chesnay; sehr deutliche Reaktion.

Carex riparia, aus den Morästen des Polygons von St. Cyr.

Carex riparia, aus den Quellen des Polygons von St. Cyr.

Fontinalis antipyretica aus der Marne bei Charenton; sehr deutliche Reaktion.

Nasturtium amphibium aus den Sümpfen von Meudon; Spuren.

Iris pseudo-Acorus aus den grossen Teichen von Ville d'Avray; deutliche Reaktion.

Gnadenkraut (*Gratiola officinalis*) des Handels; Spuren.

Fieberklee (*Menianthes trifoliata*) des Handels; Spuren.

Wasserwegrich (*Alisma Plantago*) aus den Sümpfen von Meudon; Spuren.

Calmuswurzeln (*Acorus Calamus*) des Handels; Spuren.

Stratiotes aloïdes aus den Sümpfen von Marly; Spuren.

Bachbunge (*Veronica Beccabunga*) des Handels; Spuren.

Samen des Wasserfenchels (*Oenanthe Phellandrium*) des Handels; Spuren.

Osmunda regalis aus feuchten Schluchten von Montmorency; Spuren.

Rumex nemorosus vom Strande der Seine bei Neuilly; Spuren.

Gänsekraut (*Potentilla anserina*) vom Strande der Seine bei Neuilly.

Potentilla supina vom Strande des Trou-salé-Teiches; geringe Spuren.

Beinwellwurzel (*Symphitum officinale*); geringe Spuren.

Alantwurzel (*Inula Helenium*) des Handels; geringe Spuren.

Scrophularia aquatica vom Rande der Gewässer von Ville d'Avray; deutliche Reaktion.

Scrophularia nodosa aus dem Gehölze von Ville d'Avray; keine Spur.

Valeriana dioica aus den Morästen von Ville d'Avray und von Havre; Spuren.

Valeriana officinalis aus dem Holz von Ville d'Avray; keine Spur.

Ranunculus aquatilis aus den Teichen von Ville d'Avray; deutliche Reaction.

Ranunculus Flammula aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Ranunculus Lingua aus den Morästen von Meudon; Spuren.

Ranuculus sceleratus aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Ranuculus acris von den Wiesen zu Meudon; keine Spur.

Ranuculus bulbosus von Wegrändern zu Ville d'Avray; keine Spur.

Ranunculus repens von Wegerändern zu Ville d'Avray; keine Spur.

Wiesenkresse (*Cardamine pratensis*) aus den Morästen zu Ville d'Avray; Spuren.

Cardamine pratensis von hochliegenden Wiesen von Ville d'Avray; keine Spur*).

Aus vorstehender Reihe, die wir jeden Tag vergrössern können, kann man schon von jetzt an folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Pflanzen, die sich in fliessenden Wässern oder in Teichen entwickeln, die gross genug sind, um von den Winden heftig bewegt zu werden (der grosse Teich von St. Quentin hat

*) Professor Filhol in Toulouse und Dermigny, Apotheker zu Peronne, hatten die Güte, die Gegenwart des Jods in den Pflanzen der Garonne und der Somme zu constatiren. — Personne hat Jod in einer Jungermannia (*Ancura pinguis*) gefunden, die in Gewässern auf dem granitischen Terrain von Morvan gewachsen war. Diese Beobachtung ist von um so grösserem Interesse, als sie älter ist als die Veröffentlichung dieser Abhandlung. — Das Jod wurde ferner schon vor langer Zeit von Chemikern, deren Namen ich leider nicht anführen kann, in den Agaven und Barillen der schwimmenden Inseln des mexicanischen Meerbusens gefunden.

mehr als zwei Lieues im Umfange und seine Wellen erheben sich zuweilen bis zu mehreren Metern Höhe), enthalten eine grössere Menge Jod, als die Pflanzen aus stehenden Gewässern.

2. Das Jod findet sich gewöhnlich noch, obgleich in geringer Menge in den Pflanzenspecien (Alant, Beinwell, Anserina u. s. w.); die nur zum Theil in Wasser stehen.

3. Die nämlichen Pflanzen enthalten Jod, wenn sie in Wasser wachsen, und enthalten keins, wenn sie sich ausserhalb desselben entwickeln.

4. Das Verhältniss des in den Pflanzen aufgefundenen Jods ist unabhängig von ihrer Stellung in dem natürlichen System und im Allgemeinen von ihrer eigenthümlichen Natur. Es bleibt jedoch noch zu untersuchen, ob dieses Gesetz nicht bei allen Süsswasserpflanzen, so wie bei den Seepflanzen Ausnahmen erleidet, unter welchen letzteren das Caraghenmoos (*Chondrus polymorphus*) kein Jod enthält, obgleich dasselbe neben Pflanzen wächst, die dasselbe in grosser Menge enthalten.

Es entsteht nun die Frage, in welchem Zustande das Jod in den Pflanzen vorkommt. Ich nahm 1500 Grm. Brunnenkresse, presste sorgfältig den Saft aus und analysirte die beiden Produkte für sich. Die Asche des Saftes war reich an Jod, während die des Rückstandes kein Jod enthielt. Daraus folgt, dass das Jod als lösliches Jodür darin enthalten war, wie es auch nicht anders zu erwarten stand. Die Analyse der trocknen Kresse gab ein abweichendes Resultat; ich konnte nämlich weder durch Wasser noch durch Alkohol alles Jod aus der Pflanze ausziehn, ohne Zweifel deshalb, weil während des Trocknens ein Theil der Jodverbindung auf dem Gewebe fixirt worden ist.

Es fragt sich nun, woher das in allen Süsswasserpflanzen gefundene Jod kommt, während dasselbe in den Wässern selbst nicht aufgefunden werden konnte*). Kommt es aus den Salinen, aus den Mineralquellen, in welchen Jod aufgefunden worden ist? Zieht man in Betracht, dass das Jod sich nicht nur in allen Wasserpflanzen der verschiedensten Gegenden findet, in denen

*) Ich habe seitdem diese Abhandlung geschrieben worden ist, gefunden, und ich werde es durch die Analyse beweisen, dass sehr viele Quellen, Brunnen und Flüsse Jod enthalten und dass darin die Gegenwart des Jods nachgewiesen werden kann.

grosse Flüsse, wie die Seine, die Marne, der Isère, wie in
nen jeder Art von Bächen, in jedem Teich, in jedem Su
so sieht man wohl ein, dass man sich mit dieser Erkl
nicht zufrieden geben kann. Das Jod findet sich auf allen P
ten der Erde, die mit Wasser befeuchtet werden. Es f
sich ebenso wie das Chlor, von welchem es gewi
massen ein Trabant ist (und jedenfalls auch wie das Brom
allen Punkten unserer Erdoberfläche.

Man könnte mir entgegnen; ist das Jod wirklich so
breitet, so ist es sonderbar, dass sich dasselbe nicht in
Pflanzen findet, da keine Pflanze wachsen kann, ohne aus
Boden ebenso wie die Wasserpflanzen, eine gewisse Qua
Jod zu entnehmen, dass ferner die Menge des Jods in d
letzteren eine verschiedene ist. Hier gestehe ich, verliert
die Frage ein wenig in das Gebiet der Hypothese; nichtsd
weniger kann sie aber verfolgt werden. Einmal ist es u
streitbar, dass die sogenannten Landpflanzen nur auf ein W
wirken können, das sehr wenig lösliche jodhaltige Bestand
enthält, da der Regen fortwährend die dünne Kruste der
oberfläche auswäscht, in welcher die Pflanzen sich entwi
können. Damit die Pflanzen Jod aufnehmen können, muss
selbe in dem Wasser, wenn auch nicht für uns, doch minde
für sie in wahrnehmbarer Menge vorhanden sein; und dies
unmöglich der Fall bei Wasser, das die Wurzeln der Landp
zen befeuchtet. Ganz anders sind die Bedingungen bei Pfla
die im Wasser leben, das Salztheilchen enthält, welche von
Erdmasse in verschiedenen Tiefen aufgelöst worden sind
sich mit der Länge der Zeit concentriren konnten.

Aus vorstehenden Betrachtungen folgt, dass die in e
aus geringer Tiefe entsprungenen Wasser gewachsenen Pfla
keine bemerkbare Spur von Jod geben können; die Pflanzen
in Wasser, das durch Schmelzen der Gletscher entstanden
gewachsen sind, befinden sich in diesem Falle. Eben so ver
es sich, dass Vegetabilien, die sich in einem Boden entwic
in welchen Quellwässer einsickern, mehr oder weniger Jod
halten müssen.

Dass die in fliessendem oder bewegtem Wasser wachse
Pflanzen Jod enthalten, während in den stehenden Gewä

ins zu finden ist, lässt sich leicht erklären. Weil die letzte-
n auf eine Wassermasse einwirken, die sich nur langsam er-
uert, so muss die Quantität des in ihnen enthaltenen Jods
ch eine geringere sein. Bringt man eine Pflanze in einen Bach,
ssen Wasser eine bestimmte Menge Jod, sei es ein Hundert-
llionstel Gran auf das Liter enthält, so ist es klar, dass, wenn
Pflanze Jod absorbirt, ohne dasselbe auszuscheiden, sie
dlich eine beträchtliche Menge enthalten muss. Eine ähnliche
lanze hingegen, die in zehn Litern Wasser mit demselben Jod-
halt lebt, welches sich aber nicht erneuert, wird natürlicher-
ise nie mehr als zehnhundertmillionstel Gran enthalten
nnen.

Die Süsswasserpflanzen haben eben so gut wie die See-
lanzen die Eigenschaft, aus dem Wasser die Jodüre aufzu-
hmen und dieselbe in ihren Organen zu concentriren. Und
wäre diess um so auffallender, als wir gesehen haben, dass
s Jod in den Pflanzen in löslicher Gestalt enthalten ist und
eselben doch in mitten von Wasser leben, wenn wir nicht
üssten, mit welcher Kraft die lebenden Wesen allgemeine
rscheinungen der Materie zu modificiren vermögen.

Es ist nun die Frage zu erörtern, auf welche Weise das
d in die Pflanze gelangt. Es lässt sich annehmen, dass die
berfläche der Pflanze durch eine eigenthümliche Einwirkung
s Jod eben so aus dem Wasser abscheidet, wie es nach der
istreichen Theorie von Ad. Brongniart mit dem Sauerstoff
i dem Respirationsakte der Fall ist, oder dass das Jod ent-
der durch die ganze Oberfläche oder nur durch die Wurzeln
ndringt, sich darin fixirt und in dem Gewebe durch Ausschei-
n des Wassers concentrirt.

Die Absorption durch die Wurzeln lässt sich nur bei Pflan-
n, die am Ufer eines Gewässers wachsen, denken; die Absorp-
n mit dem Wasser vermittelst der Wurzeln allein, oder ver-
ittelst der Wurzeln und der nicht mit Epidermis versehenen Ober-
iche zugleich, würde zu der Annahme führen, dass den un-
r Wasser lebenden Pflanzen ein grosses Transpirations-
rmögen zukomme, was mit den Ansicht von Dutrochet,
elcher diesen Pflanzen gar kein Transpirationsvermögen zu-
chreibt, nicht übereinstimmt. Vielleicht nehmen wir später eine

Frage auf, die noch keineswegs gelöst ist; einzelne Beobachtungen veranlassen mich, dieselbe von einem dem des berühmten Physiologen entgegengesetzten Standpunkte zu betrachten.

Wir gelangen nun zu einigen Schlussfolgerungen aus unseren Resultaten in Bezug auf die Therapie, begnügen uns aber, nur einige hauptsächliche Arzneimittel anzuführen. Die Kresse wird nicht allein als Antiscorbuticum benutzt, man wendet dieselbe auch als Antiscrofulosum, als Antiphthisicum und allgemeines Blutreinigungsmittel an; die Gegenwart des Jods rechtfertigt diese letzteren Eigenschaften. Die in Brunnen oder Flüssen gewachsene Brunnenkresse ist weit gesuchter als die aus Sümpfen; der Einfluss der Natur dieser Wässer auf die Menge des Jods beweist die Richtigkeit dieser Unterscheidung. Der Wasserfenchel, der uns aus der Zahl der oft mit Unrecht ausgemerzten Arzneimittel übriggeblieben ist, wird noch jetzt von den ausgezeichnetsten Aerzten von Paris bei der Tuberculose angewendet; das Jod erklärt die Wirkung desselben. Die Bachbunge wurde von den Alten als ein gutes Brustmittel benutzt und man empfahl die aus Bächen; die Gegenwart und die Quantität des Jods erklären die Wirkung dieser Pflanze. Dieselbe figurirte früher unter den antiscorbutischen Arzneimitteln, von welchen sie von den neuern Medicinern ausgeschlossen worden ist. Die Entdeckung des Jods in dieser Pflanze lässt bezweifeln, dass die letzteren Recht haben. Eine andere Schlussfolgerung aus unserer Abhandlung ist die, dass der unablässige Gebrauch von Wasserpflanzen den Bewohnern von Gegenden empfohlen werden sollte, in welchen der Kropf endemisch ist. Ich beschäftige mich jetzt damit zu untersuchen, ob die Pflanzen dieser Gegenden, namentlich die aus trinkbaren Wässern, eine bemerkbare Menge von Jod enthalten. Es versteht sich von selbst, dass Schneewasser und einige unter besonderen Bedingungen liegende Quellen kein Jod enthalten können, und vielleicht lässt sich nachweisen, dass die krankhafte Entwickelung der Kehlkopfdrüse nur von der mehr oder minder vollständigen Abwesenheit des Jods im Wasser herrührt. Wäre dem so, so würde man zu dem sonderbaren Schlusse gelangen, dass der Kropf gewissermassen etwas normales sei, dass seine Entwickelung aber durch ein äusseres Agens verhindert werde. Man müsste dann in diesen Wässern einen Körper finden, der

ich umgekehrt wie das Jod verhält, und die Wirkungen dessel-
en neutralisirte*).

Ob das Jod bei seinem jetzigen hohen Preise mit Vortheil
us den Süsswasserpflanzen dargestellt werden kann, ist zu be-
zweifeln, da die Gewinnungskosten im Allgemeinen zu hoch
sein würden, hauptsächlich aber, weil der Gehalt an Jod zu
gering ist. Möglich aber ist es, dass ich die Schwierig-
keiten, die sich mir in den Weg stellten, nicht gehörig vermie-
den habe.

Schliesslich führe ich noch einige Umstände an, die mich
besonders im Anfange der Untersuchung häufig irre führten.

Ich brauche kaum anzuführen, dass ich das Produkt der
Einäscherung auf Jod prüfte, wohl aber muss ich bemerken,
dass die Süsswasserpflanzen zum grössten Theile eine an koh-
lensauren Alkalien sehr reiche Asche geben, die bei Nichtbeob-
achtung aller Vorsichtsmassregeln die empfindlichsten Reaktionen
auf Jod verdecken können. So ist das Chlor ein unzuverlässiges
Agens, durch welches sehr oft das Jod in der Lauge der Süss-
wasserpflanzen nicht nachgewiesen werden kann; das mit Chlor-
wasserstoffsäure oder Salpetersäure angesäuerte Baryumsuperoxyd
ist zwar sichrer als das Chlor, hat aber den Nachtheil, dass der
freiwerdende Sauerstoff das Jod schnell in Jodsäure überführt,
wenn man Pflanzen vor sich hat, die nur Spuren von Jod ent-
halten; die Färbung der Stärke tritt also in diesem Falle nicht
ein. Ich fand aber eben so wie Alvaro-Reynoso, dass die-
es Verfahren zu empfehlen ist, wenn das Jodür mit Sulfureten
emischt ist. Die Salpetersäure oder Schwefelsäure in Verbin-
ung mit einem schwefelsauren Salze, hauptsächlich aber die
chwefelsäure allein, wirken weit sicherer; die Gegenwart aber
iner grossen Menge von kohlensauren Salzen kann ihre
Virkung hemmen und es müssen einige Vorsichtsmassregeln an-
ewendet werden.

Durch das lebhafte Aufbrausen, wenn man diese Säure in
ffenen Gefässen zu der Asche setzt, und durch die dabei entwickelte
tarke Hitze kann das Jod mit fortgerissen werden und ver-
chwinden. Ferner ist die Wirkung der einen oder selbst der

*) Der Dr. Grange, der sich seit einigen Jahren mit der Lösung
dieser Frage beschäftigte, glaubt, dass die in dem Wasser gelöste
Talkerde die Ursache des *Kropfes sei.*

beiden erwähnten Säuren, durch einen eigenthümlichen Zu der Flüssigkeit verdeckt, welcher Zustand zuweilen von der Natur der Salzgemenge, theils auch von dem Concentrationsg abhängig ist. So lässt sich das Jod der Pflanzen, die dass nur in geringer Menge enthalten, in einer zu sehr verdün Lösung nicht nachweisen; es wird ferner durch die Säure kohlensauren Salze in zu sehr concentrirten Flüssigkeiten fortgerissen. Das kohlensaure Kali endlich, dass in den Asc der Süsswasserpflanzen vorherrschend ist, kann nicht so wie kohlensaure Natron der Seepflanzen durch Krystallisation getre werden. Dieses Salz bleibt demnach in der Mutterlauge zur und enthält, mindestens bei den von mir im Kleinen angest Versuchen, den grössten Theil des Jods. Aeschert man Pflanzen ein, ohne dieselben vorher mit einer Lösung von k saurem Kali befeuchtet zu haben, so riskirt man, alles zu verlieren; setzt man kohlensaures Kali hinzu, so können Aschen zu leicht schmelzbar werden, indess bedarf man d eines grossen Ueberschusses an kohlensaurem Kali oder sehr hoch gesteigerte Temperatur.

Im Allgemeinen verfuhr ich auf folgende Weise. Ich l die Asche mit der vierfachen Gewichtsmenge destillirten Was ungefähr eine Viertelstunde lang sieden, filtrirte und vertheilte Lösung mit Stärkekleister gemischt in vier Gläser. In das ste Glas wurde etwas Schwefelsäure, in das zweite Salpeters und in das dritte salpetersaures Kali und Schwefelsäure gebr während zu dem vierten zur Vergleichung nichts gesetzt wu

Eine sogleich eintretende und intensive Färbung wurde dem Namen: *sehr deutliche Reaktion* bezeichnet.

Eine intensiv violette, aber nicht sogleich eintretende bung wurde mit dem: *deutliche Reaktion* bezeichet.

Eine purpur-violette, aber sogleich eintretende Färl wurde bezeichnet: *Spuren*.

Eine purpur-violette, aber nicht sogleich eintretende bung wurde bezeichnet: *geringe Spuren*.

Zur Gegenprobe erhitzte ich das Produkt, welches sich ben entfärbte. Zuweilen auch liess ich die durch Salpeters oder durch den aus Baryumsuperoxyd entwickelten Sauer entstandene Färbung verschwinden und brachte dieselbe du säure oder durch Schwefelwasserstoff wieder hervor.

In einer zweiten Abhandlung werde ich neue Analysen von anzen anführen, die sowohl der gegenwärtigen Zeit als auch her geologischen Epochen angehören, und zu gleicher Zeit gen, dass das Jod direkt in den meisten süssen Wässern chgewiesen und bestimmt werden kann.

Nachschrift.

Vorstehender Abhandlung Chatin's über das Vorkommen s Jods in den Süsswasserpflanzen schliesst sich eine Notiz assy's (*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 431*) über die *traktion des Jods aus den Destillationsprodukten der Stein-hle* an. Der Verf. verschaffte sich eine gewisse Quantität der moniakalischen Flüssigkeiten, die sich beim Auftreten der se von Steinkohlen von Commentry aus der Retorte conden-ren, in welchen sich das Jod als jodwasserstoffsaures Ammoniak findet. Letzteres wird durch Zusatz von reinem Kali in Jod-lium verwandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und er Rückstand geglüht, um alle organischen Substanzen zu zer-stören. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, in welchem ich das Jodkalium löst. Der Verf. bestimmte das Jod nach Lassaigne's Methode mittelst Chlorpalladium. 3 Kilogrm. die-ses Condensationswassers gaben 0,59 Grm. Jod entspechend ohe 0,2 Grm. auf das Kilogrm. oder $\frac{2}{10000}$. Fernere Versuche achen es wahrscheinlich, dass das Jod in allen Steinkohlen-ten vorkommt. Die in dem Condensationswasser gefundene enge Jod ist indess nicht die Gesammtmenge des in den Stein-kohlen enthaltenen Jods. Zwei Kilogrm. Asche, von der Ver-brennung von Koks herrührend, gaben beim Behandeln mit Was-ser eine deutliche Reaktion auf Jod. Die beträchtlichen Mengen teinkohlen, die täglich behufs der Darstellung des Leuchtgases destillirt werden, lassen erwarten, dass man mit der Zeit das Jod aus diesen Condensationswässern wird darstellen können, be-sonders, wenn es gelungen sein wird, das Jod aus diesen Wäs-sern abzuscheiden, ohne dabei der Darstellung der ammoniaka-lischen Produkte Abbruch zu thun.

XLI.
Ueber das riechende Princip der Fahamblätter.

Von

Gobley.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 348.)

Die Fahamblätter, auch unter dem Namen Fahon- oder Fahumblätter bekannt, kommen von der Insel Mauritius zu uns. Sie stammen von einer Pflanze, die von Dupetit-Thouars zuerst beschrieben und *Angraecum fragrans* genannt wurde. Diese Pflanze gehört in die Gynandria Monandria des Linné'schen Systems und zu der Epyginia der Monocotyledonen, zu der Familie der Orchideen nach dem natürlichen Systeme. Wie viele der exotischen Orchideen ist der Faham eine Schmarotzerpflanze. Er ist seines lieblichen Geruches wegen von den Asiaten sehr gesucht. Man braucht nur die frischen Blätter zu berühren, um den Fingern auf lange Zeit den angenehmen Geruch zu ertheilen. Die trocknen Blätter, die sich im Handel finden, zeigen einen Geruch, der mit dem der Vanille, welche zu derselben Familie gehört, die grösste Aehnlichkeit hat. Alkohol und Aether ziehen das aromatische Princip aus. Siedendes Wasser löst ausser dem Arom, einen bitteren Stoff und eine schleimige Substanz. In ihrem Heimathslande und selbst in Frankreich stellt man daraus einen sehr angenehmen Thee dar, der als verdauungsförderndes Mittel und bei Krankheiten der Respirationswerkzeuge Anwendung findet.

Durch den Geruch der Fahamblätter wurde ich veranlasst, Untersuchungen zur Isolirung des riechenden Princips darzustellen. Nach vielen Versuchen, gelang es mir, vermittelst folgenden einfachen Verfahrens diesen Stoff abzuscheiden.

Man bringt die in ein grobes Pulver verwandelten Fahamblätter in einen Verdrängungsapparat und zieht dieselben auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol von 85 p. C. aus. Das alkoholische Extrakt, das man nach der Destillation des Alkohols erhält, wird in ein Gefäss gebracht, das eine hinreichende Menge Wasser enthält, um dem Extrakt eine Syrupsconsistenz zu er-

heilen; darauf schüttelt man dasselbe mit Aether, den man so
ift erneuert, bis er fast nicht mehr gefärbt wird. Der abge-
lampfte Aether hinterlässt eine grünliche und stark riechende
ubstanz. Das darin enthaltene aromatische Princip lässt sich
urch siedendes Wasser abscheiden. Aus der filtrirten Flüssig-
eit scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab; da dieselben
ber noch grünlich gefärbt sind, so reinigt man sie durch wie-
erholtes Auflösen in siedendem Wasser und entfärbt sie zuletzt
urch Thierkohle. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem
ilter getrocknet.

Das riechende Princip der Fahamblätter ist also ein kry-
allisirbarer Körper. Es erscheint in Gestalt kleiner, weisser,
idenglänzender Nadeln von aromatischem Geruche, der an den
s Fahams und zu gleicher Zeit an den der bittern Mandeln
d der Meliloten erinnert. Dieser Geruch entwickelt sich be-
nders beim Reiben zwischen den Fingern. Der Geschmack
t anfangs etwas bitter, darauf stechend. Zum Schmelzen brau-
en dieselben eine Temperatur von 120°; sie lösen sich kaum
i kaltem Wasser, leicht aber in siedendem; aus dieser Lösung
heiden sie sich beim Erkalten ab. Sie lösen sich sehr leicht
i Alkohol und Aether.

Es entstand nun die Frage, ob die krystallisirte Substanz
us den Fahambtättern, ein neuer Körper oder ein schon in
nderen Vegetabilien angetroffener sei. Nach genauer Prüfung
nd ich, dass die Substanz, mit welcher dieser Körper die meiste
ehnlichkeit hatte, das von Guibourt, Boutron und Boullay
i den Tonkabohnen (*Dipterix odorata*) entdeckte und seitdem
on Guillemette in den Meliloten (*Melilotus officinalis*) und
on Kosmann im Waldmeister (*Asperula odorata*) nachgewie-
en worden ist.

Der Geruch des Cumarins zeigt mit dem der aus den Fa-
amblättern dargestellten krystallinischen Substanz eine grosse
ehnlickeit. Beide Substanzen lösten sich kaum in kaltem,
icht hingegen in siedendem Wasser; aus der Lösung scheiden
ie sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab. Beide
ösen sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; in dem
eschmack schien mir ein Unterschied stattzufinden; der Stoff
us den Fahamblättern schmeckt anfangs bitter und dann ste-
hend, während der Geschmack des Cumarins nur sehr stechend

ebenfalls eine be-
... überall an-
... das kry-
... In der Schmelz-
... für die Rein-
... Meliloten
... Körper verglei-
... dieselbe Weise
... Behandlung voll-
... und unge-
... Schmelzpunkt des Cu-
... geringe Mengen
... grosser Quan-
... Geschmack
... Fahm an-
... bitte-
... Vegetabilien

... constatiren,
... erhaltenen

... Substanz gaben 0,872 Grm.
... Wasser.

Wasserstoff	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	100,00.

... den Me-

	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	100,00.

... Stoff ist demnach mit
... und dem Waldmeister

... Substanz, nicht nur weil
... aufgefunden worden ist.

sondern weil sie sich auch in einer der Monokotyledonen angehörenden Pflanze befinden.

Wenn man vergleichungsweise das aus den Tonkabohnen, den Meliloten, dem Waldmeister und den Fahamblättern dargestellte Cumarin prüft, so findet man ausser einem allen gemeinsamen Geruche, doch bei einem jeden Präparate einen kleinen Unterschied, der ohne Zweifel von Spuren anderer in den verschiedenen Pflanzen enthaltenen Riechstoffe herrührt. In Folge der Analogie des Fahams mit der Vanille in Bezug auf botanische Verhältnisse und auf den Geruch, muss man auf die Vermuthung kommen, dass die krystallinische Substanz, welche die Vanilleschoten bedeckt, aus Cumarin bestehe. Vogel glaubte anfangs, dass diese Krystalle Benzoësäure seien; seitdem hat man aber nachgewiesen, dass dieselben keinen sauren Charakter besitzen. Ich werde das Resultat der Untersuchungen bekannt machen, die ich unternehmen will, so bald ich mir eine hinlängliche Menge dieser Nadeln verschafft haben werde.

XLII.

Ueber die Bildung der Asparaginsäure aus dem zweifach-äpfelsaurem Ammoniak.

Von

Dessaignes.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 359.)

Piria machte die interessante Beobachtung, dass das Asparagin und die Asparaginsäure durch die oxydirende Einwirkung des Stickstoffoxydgases Stickstoff abgeben und in Aepfelsäure übergehen. Es war dadurch auf analytischem Wege bewiesen, dass diese beiden Körper als die Amide der Aepfelsäure betrachtet werden können, welche z. B. dem Oxamid und der Oxaminsäure entsprechen. Wenn dem so war, so musste man durch Synthesis, Asparagin und Asparaginsäure wieder reproduciren können. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aepfelsäureäther, wenn derselbe nämlich dargestellt sein wird, muss

nothwendigerweise Asparagin erhalten werden. Bei meinen Versuchen, den Aepfelsäureäther zu erhalten, war ich nicht glücklicher als meine Vorgänger, wohl aber gelang es mir, die Asparaginsäure vermittelst des zweifach-aepfelsauren Ammoniaks darzustellen.

Wenn man dieses Salz bei 160—200° im Oelbade erhitzt, so schmilzt es und entwickelt unter Aufblähen, Wasser mit schwacher ammoniakalischer Reaktion. Als Rückstand bleibt eine röthliche, durchscheinende gewissermassen harzähnliche Masse, die sich selbst in siedendem Wasser nur in sehr kleiner Menge löst. Durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser enthält man eine pulverförmige, amorphe Substanz von hellziegelrother Farbe und trägem Geschmacke. Es ist diess eine neue stickstoffhaltige Säure, die sich von der Asparaginsäure in allen ihren Eigenschaften unterscheidet. Diese Verbindung ist sehr beständig. Sie löst sich in der Wärme in concentrirten Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasser, selbst nach einigen Minuten lang fortgesetztem Sieden, unverändert wieder gefällt. Erhitzt man aber fünf bis sechs Stunden lang mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, so erleidet sie eine merkwürdige Umwandlung. Man erkennt die Beendigung der Reaktion daran, dass Wasser zu der sauren Lösung gesetzt, nichts mehr fällt. Die zur Trockne verdampfte Lösung hinterliess einen weissen krystallinischen und sehr sauren Rückstand der aus einer Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und einer organischen Substanz bestand. Diese Verbindung ist leicht durch Kohle zu reinigen und man erhält sie dann in schönen farblosen Krystallen. Dieselben wurden in der Wärme in einer ziemlich grossen Menge Wasser gelöst und die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt, der eine derselben wurde genau mit Ammoniak gesättigt und dann zu dem anderen Theile gesetzt. Beim Erkalten bildeten sich kleine glänzende Prismen von Asparaginsäure. Diese Säure krystallisirt nicht in derselben Krystallform wie die aus dem Asparagin gewonnene Säure; die Salze aber, welche sie mit Zink, Baryum, Kupfer- und Silberoxyd bildet, krystallisiren eben so wie die entsprechenden Salze der Asparaginsäure, und wie ich mich durch die Analyse überzeugte, enthalten dieselben auch gleiche Quantitäten Base. Ich analysirte auch die isolirte Säure und erhielt dieselben Zahlen, wie mit der Asparaginsäure.

XLIII.

Jeber den Humus und die Wirkung des Düngers bei der Ernährung der Pflanzen.

Von

E. Soubeiran.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 321.*)

Die Centralackerbaugesellschaft des Departements der unte-
rn Seine stellte die Fragen:

„Sind die Kohlensäure, die Luft, das Wasser, das Ammo-
ak und die unorganischen oder mineralischen Substanzen die
nzigen Körper die zur Entwickelung der Pflanzen beitragen?“

„Ueben die organischen Bestandtheile der Dammerde und
s Düngers nur dadurch einen günstigen Einfluss auf die Pflan-
n aus, dass sie durch ihre freiwillige und langsame Zersetz-
g Kohlensäure und Ammoniak liefern?“

„Es ist die Aufgabe gestellt, die chemische Geschichte des
umus oder der Dammerde zu erörtern und besonders zu prü-
n, ob die Substanz, die man Ulminsäure nennt, wesentlich bei
m Ernährungsakte der Pflanzen mitwirkt. Es ist genau die
olle des Humus zu bestimmen und der Antheil der minerali-
chen und der organischen Substanzen zu untersuchen, die sich
i dem Humus finden.“

„Es ist endlich auf experimentellen Wege zu untersuchen,
b, wie Theodor von Saussure, den Ansichten mehrerer
hemiker und Physiologen zuwider, annimmt, das *lösliche Ex-
trakt* der Dammerde unverändert mit Wasser in die absorbiren-
en Gefässe der Pflanze übergeht.“

Die Gesellschaft lenkt die Aufmerksamkeit der Beobachter
uf die Wirkung des Humus bei der Vegetation. Dieser Punkt
er Wissenschaft schien auf positive Weise festgestellt zu sein,
s er von den Chemikern in Frage gestellt wurde. Es ist noth-
endig, diese Frage unverzüglich zu entscheiden, damit man
ntweder dem Humus die Hauptrolle, die man demselben bis
tzt in der Düngertheorie gab, wiederertheile, oder demselben
einen in der *neuern Zeit* bestimmten untergeordneten Platz

anweise. Die Gesellschaft wünschte eine schnelle Antwort und hat zu diesem Behufe den 1. Juli als Termin für die Ablieferung der Abhandlungen bestimmt. Die Versuche der Concurrenten wurden in einem Zeitraume beendigt, der nicht eine Periode der Vegetation umfasst. Ich glaube aber, dass die in gegenwärtiger Abhandlung niedergelegten Thatsachen hinreichend sein werden, um die Haupterscheinung bei der Ernährung durch den Humus aufzuklären. Später werde ich dieselben durch noch nicht beendigte Versuche vervollständigen, die aber das bis jetzt beobachtete nur bestätigen können.

In der ersten Abtheilung meiner Abhandlung werde ich die chemische Natur des Humus erörtern und die Rolle desselben bei der Ernährung der Pflanzen aufzuklären suchen. In der zweiten Abtheilung werde ich einige Düngerarten mit Rücksicht auf den Humus und die Substanzen, welche denselben bilden können, prüfen. Zu gleicher Zeit werde ich die Gelegenheit wahrnehmen, einige Irrthümer aufzuklären, die Methoden der Analysen der Düngerarten verbessern und hauptsächlich einige Axiome, die in der Wissenschaft als absolutes Gesetz dastehen, auf ihren wahren Werth zurückführen.

Erste Abtheilung.

Ueber den Humus.

In der ersten Abtheilung dieser Abhandlung will ich die Eigenschaften des Humus, den Zustand, in welchem er sich in der Dammerde befindet, und seinen Einfluss auf die Vegetation festzustellen suchen. Es sind die Fragen zu lösen, ob der Humus den Pflanzen als direktes Nahrungsmittel dient, oder ob derselbe nur durch die bei seiner Gährung entwickelte Kohlensäure wirkt, oder ob er ein Rückstand, ein nutzloses Caput mortuum ist. Ich studirte zuerst die bisher veröffentlichten Arbeiten und bemerkte, dass die Widersprüche und die augenscheinlich irrigen Ansichten mich nöthigen mussten, mich nur auf meine eigenen Versuche zu verlassen. Glücklicher Weise gelang es mir, einige Wahrheiten festzustellen und mehrere Irrthümer zu beseitigen.

Hinsichtlich des Düngers sind die Beobachtungen der prak-

:n Landwirthe im Allgemeinen wenig beweisend und wider-
hen sich oft. Die chemische Zusammensetzung der
emittel und die Beschaffenheit des Bodens ist ihnen oft
hinlänglich bekannt. Daraus folgt, dass die erhaltenen Re-
e, so getreu wie sie unter den gegebenen Umständen auch
nicht generalisirt werden können, ohne dass man bei jedem
tte auf Unzulässigkeiten träfe.

)en Chemikern wirft man andererseits nicht mit Unrecht
dass sie auf eine kleine Anzahl von Thatschen gestützt,
zu leicht theoretischen Ansichten hingeben. Diejenigen;
ch vertrauensvoll diesen Ansichten hingeben, sind nur zu
täuscht worden. Die Rathschläge der Männer der Wissen-
sind dadurch in einen oft nur zu sehr gegründeten Mis-
gekommen, welcher der Einführung der wissenschaftlichen
·ung in die Praxis die grössten Schwierigkeiten entgegen-

:s sind besonders drei Theorien über die Düngerarten herr-
1. Diese Theorien enthalten aber die Wahrheit obgleich
nscheinend im Widerspruch stehn. Eine jede derselben
in Fortschritt, unter der Bedingung, dass man keiner
absoluten Werth zuschreibt und die beiden anderen aus-
sst.

)ie Landwirthe behaupten, dass die humusreichsten Acker-
ı die besten seien, dass der Dünger die Bestimmung habe,
Boden Humus zu geben, und dass der letztere für die
:en das vorzüglichste Nahrungsmittel sei. Ein Dünger
Humus ist folglich nach dieser Ansicht ein unwirksames
Liebig nimmt hingegen an, dass der Humus nur ein
sentlicher Nebenbestandtheil des Düngers sei. Dieser Che-
r sagt, dass man einer Pflanze nur die zu ihrer Existenz
wendigen mineralischen Bestandtheile zu geben brauche, da-
dieselben verhältnissmässig die bluterzeugenden Principe
n, nach welchen sich der Werth unserer Nahrungsmittel
et. Nach Liebig ist der Humus niemals direktes Nahrungs-
:l für die Pflanze; er trägt nur indirekt zur Ernährung durch
bei seiner Zersetzung entstehende Kohlensäure bei. Die
zösische Schule endlich, an deren Spitze Boussingault
Payen stehen, nimmt an, dass der Stickstoffgehalt den
sstab für den Werth der Nahrungsmittel abgäbe. Beide Ge-

lehrte gingen sogar so weit, nach ihrem Princip eine Ae
valententafel aufzustellen.

Die Aufgabe erscheint nach dem Vorstehenden für je
der sich mit systematischen Ideen nicht befasst, vollständig
löst. Die Landwirthe schreiben mit Recht der Gegenwart
Humus im Dünger eine grosse Wirksamkeit zu. Liebig
ebenfalls vollkommen im Rechte, als er den Einfluss der S
als Reizmittel auf die Vegetation und als wesentlich cons
rende Elemente einiger Nahrungsstoffe hervorhob. Bous
gault und Payen hatten endlich ihre gewichtigen Gründe
sie angaben, dass der Werth eines Düngemittels mit se
Gehalte an Stickstoff zunehme. Derjenige hat aber sicher
grösste Recht auf seiner Seite, der da annimmt, dass der
Dünger der sei, der zu gleicher Zeit die drei Hauptbestandtl
Humus, Salze und stickstoffhaltige Substanz enthält.

Der Humus kommt aus der Dammerde und rührt von
langsamen Verwesung der Holzfaser her. Bei Gegenwart
Luft und von Feuchtigkeit verbrennt ein Theil des Wasser
der Holzfaser und so wie das Gleichgewicht einmal gestör
bildet sich Kohlensäure auf Kosten der zurückbleibenden
mente. Das Resultat dieser Einwirkung ist eine allmählige
nahme in der Menge des Kohlenstoffs, die indess ihre Gı
hat, da die Verwandschaft des Wasserstoffs zum Kohlei
in dem Masse der Verwesung hindernd entgegentritt, als
Holz ärmer an Wasserstoff wird. Diese Verwandschaft hält
lich der oxydirenden Einwirkung der Luft das Gleichgewich

Der *Humus*, die *schwarze Dammerde* (*terreau char
neux*) und der *Moder* sind die drei Glieder, die man bei
allmähligen Zersetzung des Holzes wahrgenommen zu haben gl
Der *Humus* charakterisirt sich durch seine Löslichkeit in
Alkalien; die *schwarze Dammerde* ist darin unlöslich; an
Luft aber giebt sie Kohlensäure aus und wird dadurch lö
Der *Moder* ist nach Liebig das Endprodukt der Zerse
des Holzes. Ebenso wie das Holz enthält der Moder Saue
und Wasserstoff in dem Verhältniss, um Wasser zu bilden, n
der Kohlenstoffgehalt weit beträchtlicher. Nach Liebig ist
selbe nur bei Gegenwart von Alkalien fähig, auf den Saue
der Luft zu wirken, und ein dem Humus ähnliches, lösl
Produkt zu erzeugen.

Die Reihe dieser Verbindungen ist nicht gehörig festgestellt; das erste Glied derselben ist jedenfalls die Substanz, die man mit dem Namen der schwarzen Dammerde bezeichnet hat; ich behalte diese Benennung nur deshalb bei, weil es unnöthig ist, einen neuen Namen für ein Uebergangsprodukt zu erfinden, das jeden Augenblick seine Zusammensetzung verändert. Die schwarze Dammerde entsteht durch die Einwirkung der Luft auf das Holz, ehe sich durch diese Einwirkung der Humus bildet. Bei fortgesetzter Einwirkung entsteht der Humus; daher kommt es auch, dass erschöpfte Dammerde beim Liegen an der Luft nach einer längeren Zeit von Neuem löslichen Humus giebt.

Der Humus ist, wie schon erwähnt, der in alkalischen Lösungen lösliche Theil der Dammerde. Was den Moder anbelangt, so ist dessen Existenz hypothetisch. Kein Versuch hat bis jetzt die Existenz eines Körpers in der Dammerde nachgewiesen, der kohlenstoffreicher als der Humus wäre, und die merkwürdige Eigenschaft hätte, die Reihe der Zersetzungsprodukte wieder hinaufzusteigen und unter Mitwirkung der Alkalien und der Luft einen Körper zu liefern, der weniger Kohlenstoff enthält als er selbst*).

Ich stellte meine Versuche mit einer Dammerde an, die mir von Herrn Neumann, Obergärtner des *Jardin des plantes* übergeben worden war. Dieselbe war im dritten Jahre und eine von denjenigen Sorten, die von den Gemüsegärtnern nicht gesucht sind, weil sie nicht hitzig sind, obgleich dieselben eine üppige Vegetation entwickeln.

Alkohol zog daraus nur einige unwesentliche fette oder harzähnliche Substanzen aus. Wasser färbte sich gelb und erst nach sehr langer Zeit entstand eine gefärbte Lösung. Dieselbe enthielt eine kleine Menge von salpeter- und schwefelsauren Salzen, Chlormetallen und Spuren von phosphorsauren Salzen. Diese Salze können wohl die Ursache der Auflösung der organischen Substanz sein.

---

*) Ich spreche hier nicht von dem Moder, der unter Wasser bei fehlendem Sauerstoffe entsteht. Ich fand denselben in einer Dammerde, die sich am Fusse eines Baumes gebildet hatte. Er findet sich ferner im Miste, wenn die Luft nicht bis in das Innere der Haufen gelangen konnte.

[illegible] concentrirtes Ammoniak giebt bei Abschluss [illegible] der Dammerde zusammengebracht, eine nur schwach [illegible] in welcher Säuren einen geringen Nieder[illegible]. Bei Zutritt der Luft erzeugte sich aber, [illegible] der Wärme eine braun gefärbte Lö[illegible] der Säuren einen starken Niederschlag erzeugten.

[illegible] dass in der Dammerde wenig freier [illegible]. Derselbe zeigt zugleich die reichliche Bi[illegible] unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft [illegible].

[illegible] Humus findet sich in der Dammerde [illegible] dies, wenn man die Dammerde [illegible] Säure behandelt auswächt und sodann mit [illegible] behandelt. In diesem Falle erhält [illegible] der Luft eine sehr dunkle Lösung, [illegible] Niederschlag erzeugen. Der [illegible] folgender. Ich stellte humus[illegible] einer ammoniakalischen Humuslösung [illegible] humussaure Kalk wurde nach dem [illegible] behandelt. In der Kälte sowohl [illegible] die Flüssigkeit kaum eine gelbliche [illegible] dass die Färbung des Ammoniaks, [illegible] Berührung mit der Dammerde eintritt, [illegible] freien Humus, nicht aber durch Entzieh[illegible] humussauren Kalke entsteht.

[illegible] diesem Versuche das Ammoniak durch [illegible] so erhält man sowohl mit reinem hu[illegible] als auch mit Dammerde dunkelgefärbte Flüs[illegible]. Dieser Versuch zeigt uns die Rolle des kohlensauren [illegible] im Dünger, die darin besteht, den an Kalk gebun[illegible] Humus löslich zu machen.

[illegible] Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak er[illegible] Dammerde erhält, wenn man sie der Luft aussetzt, die [illegible] von Neuem mit Ammoniak eine gefärbte Flüssigkeit [illegible]. Bei Gegenwart eines Alkalis geht die Umwandelung [illegible] schneller vor sich. Als ich in einer Glocke über [illegible] operirte, wies ich direkt die Absorption des Sauer[illegible] Luft und die Bildung von in Ammoniak löslichem Hu[illegible]. Bei einem anderen Versuche, nahm die erschöpfte

Dammerde an der Luft unter der Einwirkung des Ammoniaks schon nach einigen Augenblicken die Eigenschaft an, Wasser braun zu färben. Durch Waschen und Wiederholen des Versuchs konnte ich dasselbe Resultat viele Male hervorbringen. Die Bildung des Humus unter dem Einflusse der Alkalien ist demnach unbestreitbar; die kohlensauren Alkalien und besonders die ätzenden besitzen diese Eigenschaft in einem noch höheren Grade als das Ammoniak.

Es ist die Identität des vermittelst Alkalien ausgezogenen Humus mit dem in der Dammerde vorkommenden in Zweifel gezogen worden. Man hat jedoch durchaus keinen Grund, einen Unterschied zwischen diesen beiden Körpern anzunehmen, und diess zwar um so weniger als der Humus niemals direkt, sondern erst, nachdem derselbe durch die Alkalien löslich geworden ist, von der Pflanze aufgenommen wird. Der Humus, welcher als Nahrungsmittel dient, war demnach demselben Einflusse ausgesetzt, als wenn derselbe direkt aus Ammoniak und Dammerde dargestellt worden wäre.

Ehe ich weiter gehe will ich einige Worte über das sogenannte *Humusextrakt* (*extrait de terreau*) anführen. Einige verstehen unter dieser Bezeichnung denjenigen Theil des Humus, der sich beim Behandeln der Dammerde mit Wasser löst. In der That ist diess nichts als Humus, dessen Lösung durch Kalk- oder Alkalisalze begünstigt worden ist. Andere verstehen unter *Humusextrakt* den in Alkohol löslichen Theil, den man erhält, wenn man, nachdem eine alkalische Humuslösung gefällt worden ist, den Niederschlag mit Alkohol behandelt. In diesem Falle ist es nicht der Humus, der sich löst, sondern eine Verbindung von Humus mit der Säure, die zum Fällen angewendet worden ist. Ich fand, dass Humus, der vermittelst Schwefelsäure gefällt worden war, sich in Alkohol in reichlicher Menge löste. Eine Lösung von Humus in einem Alkali wird bekanntlich durch Essigsäure nicht gefällt. Ich fällte Humus vermittelst Chlorwasserstoffsäure, wusch den Niederschlag längere Zeit hindurch mit destillirtem Wasser; die ablaufende Flüssigkeit wurde kaum durch salpetersaures Silberoxyd getrübt. Zu diesem Zeitpunkte behandelte ich den Niederschlag sowohl in der Kälte als auch in der Wärme mit Alkohol. Darauf prüfte ich die alkoholische Flüssigkeit und den unlöslichen Rückstand auf Chlor. Ich verfuhr dabei auf die

künstlichen Ulmin gefundene Kohlenstoffgehalt nicht erreicht werden kann.

Ich überzeugte mich, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs in der That unter der fortgesetzten Einwirkung der Luft und eines Alkalis zunimmt. Ich löste in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron Humus auf, der 53 p. C. Kohlenstoff enthielt. Ich liess die Lösung vierzig Stunden lang sieden und fällte den Humus von Neuem; diessmal enthielt derselbe 57 p. C. Kohlenstoff. Der in Alkalien lösliche Humus zeigt also eine veränderliche Zusammensetzung. Es giebt einen Zeitpunkt, in welchem das Holz in löslichen Humus umgewandelt worden ist; von diesem Zeitpunkte an, nimmt das Verhältniss des Kohlenstoffs zu, ohne dass der entstandene Körper die Eigenschaften verliert, die ihn zur Ernährung der Pflanzen geeignet machen. Für den Humus giebt es keine genau bestimmten Verhältnisse, ebenso wenig wie für alle organischen Körper, die durch allmähliche Einwirkung entstehen, es giebt da eine Reihe von Uebergängen, zwischen denen sich keine Grenze feststellen lässt.

Ich halte es für unnöthig, die für die verschiedenen Humusvarietäten gefundenen Zahlen anzuführen. Eine derselben, mit einer schwachen Aetznatronlösung dargestellt, gab mir bis zu 56,4 p. C. Kohlenstoff. Der Stickstoff macht stets einen Bestandtheil des Humus aus; die Menge desselben variirt zwischen 2—2,5 p. C. Ich führe nun die Resultate an, die ich mit Humus, der aus altem Holze ausgezogen worden war, erhalten habe.

Man trifft bekanntlich in den Wäldern oft alte Bäume, deren Stamm sich im Innern allmählich zersetzt und sich endlich in ein mehr oder minder dunkel gefärbtes Pulver verwandelt. Bei weit vorgeschrittener Zersetzung ist ein etwas starker Stoss hinreichend, um dieses Zersetzungsprodukt in grosser Menge zu erhalten. Das zu meinen Versuchen dienende zersetzte Holz stammte von einer Eiche aus dem Walde von Fontainebleau. Es war feucht, von gelbbrauner Farbe und hatte alle Eigenschaften der reinsten Dammerde.

Die Substanz war ferner ohne Geruch und Geschmack, färbte Wasser nicht, gab aber mit Ammoniak eine sehr dunkle Lösung; darauf zuerst mit einer Säure, dann abermals mit Ammoniak behandelt, färbte sich letzteres von Neuem. Das auf

Stickstoffgehalt grösser als in dem Eichenholz ist, aus welchem das erstere entstanden. Es ist daher wahrscheinlich, dass ein Theil des Stickstoffs der Luft während der Zersetzung fixirt worden ist; so ist wenigstens die Ansicht von Theodor von Saussure. Man könnte vielleicht annehmen, dass die Ueberreste von Insekten Ursache des höheren Stickstoffgehaltes wären; seit langer Zeit aber konnte dieses konsistenzlose Pulver den Insekten nicht mehr zum Asyl dienen, da es durch die geringste Erschütterung auseinander fiel.

Liebig nimmt an, dass bei weiter vorgeschrittener Zersetzung sich der Humus in Moder verwandelt, der sich von anderen ähnlichen Zersetzungsprodukten durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt und ferner dadurch unterscheidet, dass die Luft nur bei Gegenwart von Alkalien auf ihn einzuwirken vermag. Es ist mir kein Versuch bekannt, der zu Annahme der Existenz dieses Körpers Veranlassung geben könnte; seine Bildung ist durch die angeführten Thatsachen sogar unwahrscheinlich geworden. Wir sehen in der That, dass reiner Humus, d. h. solcher, der durch Alkali gelöst und aus seiner Lösung durch eine Säure gefällt worden ist, auf die Luft fast ohne Einwirkung ist; nachdem derselbe sechs Monate lang unter Quecksilber aufbewahrt worden war, hatte er kaum das Volumen der Luft verändert. Auf Zusatz von Ammoniak ist die Einwirkung markirter, immer aber noch eine sehr langsame, und es müssen lange Jahre dazu nothwendig sein, ehe der Humus das Verhältniss von 72 p. Ct. Kohlenstoff erreichen kann, wobei derselbe in Ammoniak noch löslich ist. Diese Grenze ist selbst in einem Pulver von altem Holz noch nicht erreicht, das vielleicht fünfzehn bis zwanzig Jahre lang der oxydirenden Luft ausgesetzt gewesen war.

Die Einwirkung des Humus auf die Vegetation.

Die Landwirthe glauben, dass der Humus den Pflanzen direkt zur Nahrung dient. Nach Liebig besteht sein Nutzen darin, dass derselbe, als in einer fortwährenden Zersetzung begriffen Kohlensäure bildet, die beständig von den Wurzeln absorbirt wird. Mir scheint es, als ob Liebig die Dienste des Humus als Nahrungsmittel der Pflanzen zu gering angeschlagen hätte. Die Idee *bekämpfend*, dass die Dammerde in Gestalt von

[illegible] Kalk von den Pflanzen absorbirt werden könne, [illegible] nach der Quantität der in der Asche der Pflanzen [illegible] und nach der Zusammensetzung der humus- [illegible] festzustellen, dass die Kohlenstoffmenge, die auf [illegible] in die Pflanzen übergehe, nur ein sehr geringer [illegible] der Totalmenge des Kohlenstoffs in den Pflanzen sei. [illegible] geringe Löslichkeit des humussauren Kalkes liefert ihm ein [illegible] Argument für seine Behauptung. Beide Ansichten verlie- [illegible] aber ihre Bedeutung, weil ich gezeigt habe, dass der Hu- [illegible] in Form von humussaurem Ammoniak von der Pflanze auf- genommen wird. Das bei der Fäulniss des Düngers entstehende kohlensaure Ammoniak löst den gebildeten Humus auf, und be- fördert dessen Bildung unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft; dieses Ammoniak macht ferner den in Form von humus- saurem Kalk in dem Boden enthaltenen Humus löslich. Die Menge des von der Pflanze absorbirten Humus kann demnach weder durch die Löslichkeit des humussauren Kalkes im Was- ser, noch durch die Aschenmenge der Pflanze bestimmt werden. Das Ammoniak, welches als Auflösungsmittel gedient hat, wird in dem Pflanzengewebe umgewandelt und trägt direkt zur Bil- dung der stickstoffhaltigen Substanzen bei.

Liebig hebt ferner hervor, dass die Wälder und die Wie- sen die Qualität des Bodens verbessern, ohne dass derselbe ge- düngt wird, obgleich man jedes Jahr Holz schlägt und Heu erntet. Die Pflanzen geben demnach dem Boden mehr als sie von demsel- ben aufnehmen, und der bei der Ernte entzogene Kohlenstoff rührt allein aus der Atmosphäre her. Es ist diess kaum ein Beweis gegen den Nutzen des Humus, denn wenn der absorbirte Hu- mus die Wirkung hat, den Pflanzen Nahrung zuzuführen, welche die Lebenskraft der Pflanze erhöht und die Anzahl und das Volumen der Absorptionsorgane vermehrt, so muss die Pflanze desto reichlichere Nahrung aus der Atmosphäre aufnehmen. Der Humus ist demnach, ohne selbst Kohlenstoff abgegeben zu haben, das *primum movens* der reichlichen Produktion von Holz und andern Pflanzenkörpern. Es ist auserdem bekannt, dass in einem Boden, in welchem der Humus fehlt, die Vegetation stets spär- lich und wenig ergiebig ist.

Nach den Ansichten von Liebig, nach welchen die Rolle [illegible] Dammerde sich darauf beschränkt, den Wurzeln die bei

ihrer Zersetzung gebildete Kohlensäure zu liefern, hört der Humus auf, die Ursache dieser Kohlensäurebildung zu sein. Nicht der Humus zersetzt sich, sondern die Holzfaser, die schwarze Dammerde. Sind beide Körper einmal in Humus verwandelt, so hören dieselben auf, eine Wirkung auszuüben, da der Humus zwar Alkalien löslich ist, sich aber mit grosser Hartnäckigkeit bei tritt der Luft und bei Feuchtigkeit unverändert erhält. Durch calien wird die Zersetzung kaum beschleunigt. Zu welchem ecke erzeugt die Natur einen unthätigen Körper? Keineswegs st sich annehmen, dass dieser durch Alkalien und besonders ch kohlensaures Ammoniak löslich gemachte Körper, nicht den Wurzeln absorbirt werde und zur Nahrung der Pflanze ne. Der Humus wird aber absorbirt, wie aus folgenden Verchen hervorgehen wird.

Ich nahm vorsichtig aus der Erde einen ziemlich starken ck von *Lapsana communis*, wusch die Wurzeln mit Was- und tauchte dieselben in eine sehr verdünnte Lösung von husaurem Ammoniak, das durch langes Aussetzen an die atmobärische Luft von allem überschüssigen Alkali befreit war. e Flüssigkeit und die Wurzeln waren vor dem Zutritt des chtes geschützt. Während der acht Tage, während welcher it ich den Versuch fortsetzte, vegetirte die Pflanze üppig fort. den Tag brachte ich die Wurzeln in eine neue Lösung, jeden g gab ich der Flüssigkeit, die Tags zuvor angewendet worden ar, vermittelst destillirten Wassers ihr ursprüngliches Volumen. e schwächere Nüance der Flüssigkeit zeigte deutlich, dass ein heil humussaures Ammoniak absorbirt worden war.

Im Jahre 1844 säete ich in eine Erde, die durch Glühen n allen organischen Substanzen befreit worden war, zu weler ich aber etwas Knochenerde und schwefelsaures Kali gesetzt tte, Hafer und Bohnen. Als die Pflanzen aufgegangen waren, netzte ich sie jeden Tag mit einer schwachen Lösung von llkommen neutralem humussauren Ammonik. Die Vegetation ng normal vor sich und ich erhielt Blüthen und Früchte. Es st sich durchaus nicht annehmen, dass bei diesen Versuchen das mussaure Ammoniak in Kohlensäure verwandelt worden wäre; e in der Lösung enthaltene Substanz ging vielmehr direkt in e Pflanze über, und gab den Stoff zur Nahrung derselben her. as kräftige Gedeihen des Stockes der Lapsana, das Aufschos-

sen des Hafers und der Bohnen, die bei beiden erhaltenen Blüthen und Früchte, sprechen deutlich für die günstigen Bedingungen, unter welchen sie sich entwickelten.

Es bleibt nur noch zu ergründen übrig, was aus dem Humus entsteht, sobald er von den Wurzelfasern aufgenommen worden ist, ob er darin sogleich eine Umwandlung erleidet oder ob derselbe weiter in den Saftgefässen fortgeführt wird. Die Beantwortung dieser Frage, über welche ich heute nichts anzuführen weiss, behalte ich mir für die Zukunft vor.

Die Rolle des Humus beschränkt sich nicht darauf, ein Nahrungsmittel für die Pflanzen abzugeben. Diese Substanz wirkt auch hygroskopisch, absorbirt die Feuchtigkeit der Atmosphäre und erhält dadurch die Erde frisch und feucht. Sie condensirt ferner das Ammoniak der Luft und wirkt in so fern fäulnisswidrig, als sie die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen mässigt, so dass die Pflanze ein allerdings nicht reichliches aber stets erneuertes Nahrungsmittel erhält. Hätte auch der Humus selbst keine direkt nährende Kraft, so sichern doch die angeführten schätzbaren Eigenschaften derjenigen Düngerarten, welche Humus mit andern nährenden Bestandtheilen enthalten, ihnen eine unbestreitbare Superiorität zu. Zu bewundern ist das Walten der Natur, die durch den geheimnissvollen Prozess der Fäulniss, welche die Ueberreste todter Pflanzen vernichtet, Elemente zu einer reichlichen und nothwendigen Nahrung nachkommender Generationen schafft.

Aus den in vorstehender Abhandlung niedergelegten Thatsachen ziehe ich folgende Schlüsse: Bei der Bildung der Dammerde ist die schwarze Dammerde (*le terrau charbonneux*) das erste Produkt; dasselbe unterscheidet sich von dem Holze durch einen grössern Kohlenstoffgehalt und von dem Humus durch einen geringern Gehalt desselben Elementes.

Das zweite Produkt dieser Zersetzung ist der Humus, der durch seine Löslichkeit in Ammonik charakterisirt ist.

In der gewöhnlichen Dammerde ist ein Theil des Humus frei, ein bei weitem grösserer aber an Kalk gebunden, vorhanden. Bei altem vermoderten Eichenholz findet das Umgekehrte statt. Der Humus ist stets stickstoffhaltig. Das Verhältniss des Kohlenstoffs schwankt zwischen 53—56 p. Ct. überschreitet aber *niemals* 57 p. Ct.

Der Humus dient als direktes Nahrungsmittel für die Pflanze. eine Absorption findet hauptsächlich in der Form von humussurem Ammoniak statt.

In den gewöhnlichen Erdarten entsteht das humussaure Amoniak hauptsächlich durch die Einwirkung des kohlensauren nmoniaks auf den humussauren Kalk.

(Fortsetzung folgt.)

LXIV.

Jeber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorverbindungen der Metalle bei Gegenwart von Chlormetallen der Alkalien.

Von

Sobrero und **Selmi.**

(*Ann. de Cihm. et de Phys. XXIX. 161.*)

Die Chlorverbindungen der Metalle, welche wir vorzugsweise um Gegenstande unsrer Untersuchung wählten, waren das Man;anchlorür MnCl und das Bleichlorid PbCl. Es wurden zwar noch einige Chlormetalle untersucht, die erhaltenen Resultate sind aber keineswegs vollkommen deutlich, so dass wir eine usführliche Untersuchung derselben für spätere Zeit aufbewahren.

Chlor und Manganchlorür mit Chlormetallen der Alkalien.

Es ist bekannt, dass eine wässrige Lösung von Manganchlorür durch die Einwirkung von Chlorgas nicht verändert wird. Anders verhält es sich, wenn die Lösung des Manganchlorür ein Chlormetall der Alkalien oder alkalischen Erden (Chlorkalium, Chornatrium, Chlorcalcium u. s. w.) enthält. Das Chlor wirkt unter allen diesen Umständen sehr schnell ein, denn kaum ist es in die Lösung gebracht worden, so zersetzt es das Manganoxydulsalz und erzeugt einen Niederschlag von Mangansuperoxyd. Der Versuch lässt sich leicht auf die Weise anstellen, dass man einen Strom Chlorgas in eine Lösung von vollkommen reinem Chlornatrium leitet, zu welcher man einige Tropfen reine Mangan-

chlorürlösung gesetzt hat, oder dass man die Lösung des Manganchlorürs zu der nahe mit Chlor gesättigten Lösung des Alkalichlormetalles setzt. Diese Einwirkung findet ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes statt; unser Versuch wurde mit Flüssigkeiten angestellt, die im Dunkeln mit Chlor gesättigt worden waren.

Millon hat ein Mittel bekannt gemacht, durch welches man nachweisen kann, ob ein mit Chlor gesättigtes Wasser der direkten Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen ist; in dem so veränderten Chlorwasser befindet sich ausserdem Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure, und wenn man Manganchlorür zusetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Mangansuperoxyd. Dieses Reagens ist sehr empfindlich und kann zum Nachweisen der geringsten Mengen von unterchloriger Säure benutzt werden.

Wir haben die Versuche Millons wiederholt und uns überzeugt, dass dieses Reagens in allen Fällen angewendet werden kann, in welchen das Wasser keine Chlormetalle der Alkalien enthält. Sind aber auch nur Spuren dieser Salze vorhanden, so wird die Lösung durch Manganchlorür getrübt. Es ist daher bei der Anwendung des Reagens von Millon stets vorher zu prüfen, ob das Chlorwasser frei von Chlormetallen der Alkalien ist.

Chlor- und Bleichlorid mit Chlormetallen der Alkalien.

Millon beobachtete, dass das Bleichlorid ein ausgezeichnetes Mittel sei, um die Gegenwart der unterchlorigen Säure nachzuweisen und zu erkennen, ob Chlorwasser der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen sei, da in diesem Falle das Bleichlorid sich zersetzt und sich Bleioxyd ausscheidet. Durch diesen Versuch wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob die Gegenwart der Chlormetalle der Alkalien sich gegen das Bleichlorid nicht ebenso verhält, wie das Manganchlorür. Aus unseren Untersuchungen geht aber hervor, dass das Verhalten in diesem Falle ein ganz anderes, als das bei dem Manganchlorür ist.

Jedesmal, wenn eine wässrige Lösung von Chlor, die ein oder mehrere Chlormetalle der Alkalien enthält, der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes nicht ausgesetzt gewesen war, wird durch Bleichlorid kein Niederschlag von Superoxyd erzeugt. Dieses *ursprünglich* wenig lösliche und farblose Metallsalz löst sich in

der chlorhaltigen Flüssigkeit auf und färbt dieselbe deutlich zeisiggrün.

Wenn man zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kochsalz eine kleine Quantität Bleichlorid setzt und darauf einen Strom gewaschenes Chlorgas durchleitet, so sieht man schon nach den ersten Gasblasen die gelbe Färbung eintreten, die aber wohl verschieden von der ist, die das Chlor bei seiner Auflösung im Wasser erzeugt. Bei fortgesetzter Operation bemerkt man, dass das Bleichorid sich merklich löst und allmählich ganz verschwindet; nach einiger Zeit kann man eine zweite, selbst eine dritte Portion des Bleisalzes hinzusetzen, die sich ganz oder mindestens zum Theil lösen. Die gelbe Färbung wird dunkler und dunkler, behält aber doch ihre zeisiggrüne Nüance bei. Die Absorption des Chlorgases während dieser Operation ist sehr beträchtlich ganz dem zuwider, was man über die Löslichkeit dieses Gases in den Lösungen der Alkalichlormetalle kennt. Auf diese Weise kommt man zu einem Punkte, an welchem die Lösung des Bleichlorids und die Absorption des Chlorgases aufgehört hat. Sodann lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen und decantirt sie in gläserne, mit eingeriebenen Glasstöpseln verschlossene Gefässe, in welchen sie sich ohne Veränderung aufbewahren lässt.

Diese Flüssigkeit zeigt folgende Eigenschaften: sie ist stark gelb gefärbt, ihr Geruch der einer concentrirten Chlorlösung; in einem gut verschlossenen Gefässe verändert sie sich nicht, selbst wenn dieselbe dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird (d. h. es erzeugt sich kein Niederschlag von Bleisuperoxyd); in einem verschlossenen Gefässe verliert sie ihr Chlor und es setzt sich Bleichlorid ab; giesst man sie tropfenweise in Wasser, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Bleisuperoxyd, gemengt mit Bleichlorid in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Menge des angewendeten Wassers.

Setzt man zu dieser Flüssigkeit ein ätzendes Alkali, so schlägt sich Bleisuperoxyd nieder, das durch Waschen mit heissem Wasser sehr rein erhalten werden kann. Kohlensaurer Kalk bewirkt in dieser gelben Flüssigkeit lebhaftes Aufbrausen und zu gleicher Zeit Fällung von Bleisuperoxyd. Kohlensaures Kali bewirkt einen hellbraunen Niederschlag, dessen Bildung nicht immer mit *Kohlensäureentwickelung* begleitet ist. Dieser Nieder-

schlag zersetzt sich beim Auswaschen und an der Luft, wi
dunkler und geht in Bleisuperoxyd über. Es scheint, als ob sic
bei dieser Zersetzung kohlensaures Bleisuperoxyd bildet, ein
Verbindung, die sehr unbeständig ist und leicht ihre Kohlensäu
abgiebt. Phosphorsaures Natron bewirkt einen hellbraunen Nie
derschlag, der wahrscheinlich aus phosphorsaurem Bleisuperoxy
besteht, aber nicht stabiler als das kohlensaure Salz ist, da e
durch einfaches Waschen mit kaltem Wasser schon in Bleisupe
oxyd verwandelt wird.

Wenn man zu der gelben Flüssigkeit ein wenig Manganchlo
rür setzt, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Ma
gansuperoxyd, wie bei den Lösungen von Chlor und den Chlo
alkalimetallen; zu gleicher Zeit setzt sich Bleichlorid ab.

Die Einwirkung dieser gelben Flüssigkeit auf die Metal
ist durch ihre Heftigkeit überraschend; sie kann mit der d
Königswassers verglichen werden.

Kupfer, Eisen, Zink u. s. w. werden schnell angegriffen u
in Chlormetalle verwandelt, während Bleichlorid niedergeschla
wird. Gold in dünnen Blättchen und Platin als feiner Staub l
sen sich darin mit der grössten Schnelligkeit auf.

Organische Substanzen werden durch diese Flüssigkeit sch
verändert; alle fällen aus derselben Bleichlorid und es entstehen O
dationsprodukte oder Chlorverbindungen des organischen Körpe
Oxalsäure zeigt die heftigsten Oxydationserscheinungen. M
man die gelbe Flüssigkeit mit einer Lösung von Oxalsäure, s
braust die Mischung in Folge von Kohlensäureentwicklung he
auf.

Harnstoff verhält sich ähnlich u. s. w. Diese Reaktio
sind sämmtlich mit einer Fällung von Bleichlorid begleitet.
Salze des Chinins und des Morphins fällen die gelbe Flüssig
Der Niederschlag ist weisslichgelb, und wird durch Waschen
Wasser zersetzt und in Bleisuperoxyd verwandelt.

Vorstehende Reaktionserscheinungen deuten darauf hin, d
in der Flüssigkeit ein Bleisuperchlorid enthalten sein mü
das nach der Formel

$$PbCl_2$$

ähnlich dem Bleisuperoxyd zusammengesetzt sei. Diese Verbindu
wäre aber nur eine wenig feste und bildete sich nur bei Geg
wart von Chloralkalimetallen, mit welchen sie sich vielleicht,

die Stelle der Säure einnimmt, verbindet. Diese sehr
Verbindung kann, weder durch Abdampfen, noch durch
n isolirt erhalten werden. Da diese Substanz im reinen
e und isolirt nicht analysirt werden konnte, so bestimm-
in der gelben mittelst Chlornatrium bereiteten Flüssigkeit
ıtiven Verhältnisse des Bleis, des Chlors und des Na-
Man kann annehmen, dass das Natrium in der Verbin-
ır als Chlornatrium enthalten sei; zieht man daher von
ammtmenge des Chlors diejenige ab, die zur Sättigung
iums nothwendig ist, so lässt sich approximativ das Ver-
zwischen dem Blei und dem Chlor bestimmen. Unsre
ı gaben uns Zahlen, welche folgender Zusammensetzung
hen:

1	Aeq.	Blei	1294,0
6½	„	Chlor	1879,5
4½	„	Natrium	1291,0

ırch Verdopplung der Anzahl der Aequivalente: 2 Aeq.
; Aeq. Chlor und 9 Aeq. Natrium. Die Formel dieses Dop-
s ist vielleicht:

$$2\,(Pb\,Cl_2) + 9\,NaCl.$$

rch vorstehende Versuche glauben wir nachgewiesen zu
dass das Blei ein Superchlorid $PbCl_2$ bilden kann, wel-
m Superoxyd entspricht. Diese Verbindung bildet sich
enwart von Alkalichlormetallen durch die Verbindung des
mit dem Bleichlorid.

ı das Bleisuperoxyd für den Laboratoriumgebrauch dar-
ı, dürfte es nach unsrer Meinung in manchen Fällen be-
ein, sich des Bleichlorids zu bedienen, das man mit einer
von Kochsalz oder einem andern Chloralkalimetalle mengt,
die Flüssigkeit mit Chlorgas behandelt, bis nichts mehr
mmen wird, mit Alkali fällt und den Niederschlag mit
Wasser auswäscht. Diese Methode ist in vieler Beziehung,
nständlicher, als diejenige, nach welcher man Mennige mit
säure behandelt.

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] Sie [illegible]
[illegible]
[illegible] Rü[illegible]
[illegible] über [illegible]
[illegible]
[illegible] von
[illegible] wo[illegible]
[illegible] ausgebildete Forme[illegible]
[illegible]
[illegible] wur[illegible]
[illegible] und ebens[illegible]
[illegible]
[illegible] untersuchen
[illegible]

Zwischenaxe aufrecht gestellt wird, als eine rhomboëd-
ombination betrachtet werden kann. Geht man bei die-
achtung von dem Hexaëder, als dem Grundrhomboëder
dem Hauptaxenwerthe $a = \sqrt{\frac{1}{2}}$ aus, so stellt ein jedes
aëder mOm die ternäre Combination der beiden Rhom-

$$\frac{m-1}{m+2}\,R \text{ und } \frac{m+1}{m-2}\,R$$

ı Skalenoëder

$$\frac{m-3}{m}\,R^{\frac{m+1}{m-3}}$$

n so ein jedes Tetrakishexaëder ∞On die binäre Com-
des Skalenoëders

$$\frac{n-2}{n+1}\,R^{\frac{n}{n-2}}$$

ı Skalenoëder

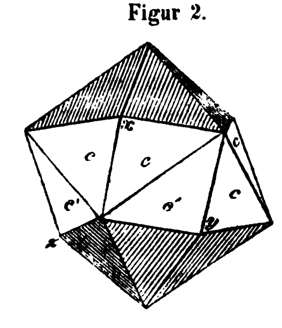
$$R^{\frac{n+1}{n-1}}$$

rüber mein Lehrbuch der Krystallographie, Bd. II. S. 153
ehen ist.

ıken wir uns nun das Ikositetraëder 404 nach einer
rigonalen Zwischenaxen aufrecht gestellt, so erscheint
wie die erste der nachstehenden Figuren, in welcher
obersten und die drei untersten, mit a bezeichneten
dem Rhomboëder $\frac{1}{3}$R, die sechs mittleren, mit b be-
en Flächen dem Rhomboëder $\frac{5}{3}$ R, und die übrigen zwölf,
sern Unterscheidung schraffirten Flächen dem Skalenoë-
5 entsprechen.

Figur 1.

Figur 2.



$$\tfrac{1}{2} m\,(3n-1) = m'$$

erfüllt sein muss. Nehmen wir also einstweilen an, das Skalenoëder c sei wirklich R^2, so wird dieser Gleichung Genüge geleistet. Dasselbe Skalenoëder ist aber, wie wir vorher sahen, eine der Partialformen des Tetrakishexaëders $\infty O3$.

Erscheint nun diese Partialform als untergeordnete Form an dem Rhomboëder $\frac{1}{2}$R, so muss die Combination beider Formen ein spitzes Rhomboëder mit zugeschärften Polkanten darstellen, wie es Figur 4 zeigt, welche uns das Bild eines der Wöhlerschen Krystalle giebt.

Es wird aber diese Interpretation der Zuschärfungsflächen c durch die gemessene Combinationskante von $165\frac{1}{2}^{\circ}$ vollkommen bestätigt. Aus dieser Kante folgt nämlich, unter Zugrundlegung der Polkante $67^{\circ}7'$ des Rhomboëders b, dass die kürzere, schärfere Polkante des Skalenoëders R^2 (welche zugleich die Zuschärfungskante ist) $96^{\circ}\,7'$ messen würde. Berechnet man aber diese Polkante aus dem Zeichen R^2, indem man $a = \sqrt{\frac{3}{2}}$ setzt, so findet man $95^{\circ}\,44'$ als den wahren Werth derselben, welcher von dem vorigen nur um $23'$ abweicht, und beweist, dass jene Combinationskante eigentlich $165^{\circ}\,41\frac{1}{2}'$ hätte gefunden werden müssen.

Dasselbe Resultat ergiebt sich auch, wenn man die Flächen auf das, ihnen zu Grunde liegende tesserale Axensystem bezieht. Bezeichnen wir nämlich die Axen des Oktaëders als die Axen der x, y und z, und betrachten wir die, in den Figuren 1 und 2 mit denselben Buchstaben bezeichneten Eckpunkte als die Endpunkte der positiven Halbaxen, so gilt für die Zone der beiden Flächen b' in der ersten Figur die Zonengleichung

$$\frac{3}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c}$$

in welcher a, b und c respective die in die Axen der x, y und z fallenden Parameter irgend einer dritten Fläche derselben Zone bedeuten.

Dieser Gleichung entsprechen nun z. B. diejenigen beiden Flächen des Ikositetraëders 202, für welche entweder $b=a$ und $c=1$, oder $c=a$ und $b=1$ ist; dann würde aber die Zuschärfungskante $146^{\circ}\,27'$ statt $95^{\circ}\,44'$ messen. Dieselbe Gleichung wird aber auch durch die beiden Flächen c' der zweiten Figur

[illegible] einestheils $b=\infty$ und $c=1$, an[illegible] während zugleich die von die[illegible] Kante das Maass von 95° 44' [illegible] gemessene Combinationskante ange[illegible].

[illegible] dargestellten rhomboëdrischen Salmiak[illegible] partielle Combination [illegible] Formen 4/4 und ∞O3, von welchen die [illegible] nur mit zwölf Flächen ausge[illegible] einen neuen Beweis dafür, dass der [illegible] Weise die Eigenschaft besitzt, [illegible] zur Entwicklung zu bringen, [illegible] bald ein rhomboëdrischer [illegible] wird. Eine ähnliche Ausbildung [illegible] übrigens schon lange am Fluss[illegible] in welchem das Skalenoëder R³ [illegible] vorkommt.

XLVI.

[illegible] über das Broquette'sche Verfahren der Zeugdruckerei.

Von

[illegible].

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 271.)

Wenn man [illegible] in der Abkochung eines Farbstoffs sieden [illegible] nimmt dasselbe sogleich die Farbe des Bades an. [illegible] die besonders in der Osterzeit behufs der Färbung [illegible] ausgeführt wird, ist allgemein bekannt; Niemand [illegible] aber die Theorie derselben.

[illegible] dass die Schale des Eies sich färbt, wo[illegible] dass die Knochen der Thiere, die mit der Färberröthe [illegible] worden, eine rothe Färbung annehmen? Diese [illegible] zu beantworten gesucht, und dabei in

der Zeugdruckerei den grössten Fortschritt veranlasst, den man seit 20 Jahren gemacht hat.

Man unterscheidet in dem Ei und in den Knochen zwei Substanzen, das mineralische und das organisirte Element, den Mörtel und das Gerüste. Die Einwirkung dieser beiden Körper lässt sich für sich betrachten. Der Hauptbestandtheil des Eies ist der kohlensaure Kalk, der der Knochen phosphorsaurer Kalk, mit etwas kohlensaurem gemischt. Versucht man diese mineralischen Bestandtheile aus den Eierschalen oder aus den Knochen zu färben, so gelangt man zu keinem Resultat. Keiner dieser Körper kann für die Farbe als Mordant dienen.

Versucht man auf gleiche Weise das organische Princip des Eies oder des Knochens, so findet man, dass beide sich färben und die Farbe der Flotte annehmen.

Dieser Versuch lehrt, dass die Eigenschaft des Eies und der thierischen Knochen, sich zu färben, nicht von der mineralischen Substanz, sondern von dem organischen Bestandtheil herrührt, welcher sich demnach wie ein wirkliches Mordant verhält. Diese Substanz ist mithin ein *organisches Mordant.*

Eben so wie die mit einem mineralischen Beizmittel versehene Baumwolle sich mit den durch dieses Beizmittel aufgenommenen Farben vereinigen kann, ebenso dient auch dieses organische Mordant zur Vermittelung der Verbindnng der Farben mit der Baumwollenfaser.

Es war nun das Mittel aufzusuchen, durch welches die organischen Substanzen des Eies oder der Knochen, oder ähnliche Körper wie Eiweiss, Kleber, Fibrin und Caseïn auf der Baumwolle befestigt werden können. Unter allen diesen Körpern fand Broquette, dass das Caseïn der passendste sei.

Um das Caseïn auf der Baumwolle zu befestigen, muss es löslich gemacht werden, damit es das Gewebe durchdringe; darauf muss es aber in den unlöslichen Zustand übergehen, damit es nicht fortgespült werde. Braconnot hat gezeigt, dass das Caseïn sich in Ammoniak löst und dass die Verbindung von Caseïn-Ammoniak sich in der Wärme in Caseïn und Ammoniak zerlegt. Broquette wandte diese Beobachtung Braconnot's an, imprägnirte die Baumwolle mit Caseïn-Ammoniak und erwärmte sodann. Das Ammoniak verflüchtigt sich, und das Caseïn bleibt im unlöslichen Zustande auf dem Zeuge zurück. Das Zeug ist

zeug mit *Casein mordancirt.* Diese gleichsam animalisirte Baumwolle nimmt in dieselben Bäder gebracht, die man zur Wollenfärberei, zur Färberei der *thierischen Faser* anwendet, genau die Farbe der Wolle an.

Diese Färbung der Wolle ist aber nicht ächt. Da die meisten der angewendeten Farben alkalisch sind und sich das Casein in den Alkalien löst, so kann das Mordant aufgelöst und fortgenommen werden. Es ist deshalb nöthig, dass das Mordant fixirt werde, damit dasselbe in alkalischen Laugen eben so unlöslich als in Wasser sei.

Bachelier hatte die Idee Quarkkäse mit Kalk zu dem bekannten Quarkkitt (in Frankreich *Badigeon Bachelier* genannt) zu verbinden. Er sah, dass der Kalk weich wurde, das Casein löste und dass die Masse nach und nach hart und unlöslich wurde.

Broquette verband nun ebenfalls das Casein mit dem Kalk und imprägnirte anstatt mit Casein-Ammoniak mit Casein-Kalk das Zeug. Durch Erwärmen wird diese Verbindung unlöslich und das Mordant ist so vollständig fixirt, dass dasselbe alkalischen Flüssigkeit widersteht.

Diese Behandlung ertheilt aber dem Zeuge eine solche Steifigkeit, dass dasselbe, welches sich durch seine Fähigkeit Farben anzunehmen, der Wolle näherte, ebenso sehr von letzterer durch seine Rauhigkeit und seinen Mangel an Glanz entfernte.

Es ist bekannt, mit welchem Erfolg Oel bei der Vorbereitung der Zeuge zur Türkischrothfärberei Anwendung findet. Indem die fette Substanz das Zeug durchdringt, und sich darauf fixirt, ertheilt es demselben das durchscheinende und zarte Aussehen, das diese Art von Zeugen besonders charakterisirt.

Broquette wendet dieses Verfahren an und setzt Oel (huile tournante) zu seinem organischen Mordant. Oel, Casein und Kalk bilden ein inniges Gemenge, das in das Zeug eindringt, darin unlöslich wird und demselben neue Eigenschaften ertheilt. Das Zeug nimmt nun dieselbe Farben wie die Wolle an, hält sie eben so fest zurück, und nähert sich der Wolle durch seinen Glanz und durch seine Zartheit.

Es blieb noch eine Schwierigkeit zu überwinden übrig. Gewöhnlich webt man Zeuge aus Baumwolle und Wolle, und

besonders für diese Art von Stoffen, kann das Beizen mit organischen Mordants von grossem Nutzen sein. Nun entstand aber die Frage, ob man, indem man die Baumwolle verbessert, nicht zu gleicher Zeit der Wolle schadet.

Applicirt man das Mordant auf das ganze Zeug', so wird die Wolle so wie die Baumwolle imprägnirt; abgesehen davon, dass die Wolle von ihrem Glanze und von ihrer Schönheit verliert, wird sich auch die Baumwolle nicht ächt färben. Um diesem Uebelstande zu begegnen, applicirt Broquette sein Mordant vor dem Weben. Auf diese Weise wird die Zurichtung erspart. Die Baumwolle wird während des Spinnens imprägnirt, und darauf eben so wie die Wolle und zu gleicher Zeit mit derselben gewoben und gebleicht, ohne dass das durch Kalk fixirte Oel und das Caseïn entweichen, ohne dass sich die Eigenschaft dieser Verbindung als Beizmittel verringert, und ohne dass die Baumwolle von ihrer Zartheit verliert.

Das aus Baumwolle und Wolle bestehende Zeug ist in wollenes Zeug übergegangen.

Wie aber erwähnt, wird die Auflösung des Caseïns in Kalk in Wasser, in selbst alkalischem unlöslich. Broquette benutzte diese Eigenschaft, um auf dem Zeuge gefärbte Pulver, Ultramarin, Ockerfarben u. s. w. zu fixiren.

Er mengte dieses Pulver mit der flüssigen Mischung und druckte das Gemenge auf, ebenso wie man Schwärze, Oelfarbe u. s. w. aufzudrucken pflegt.

So lange wie die Mischung flüssig ist, lässt sie sich durch Wasser entfernen; ist dieselbe aber fest geworden, ist sie coagulirt, so haftet das Gemisch mit der darin enthaltenen Farbe fest an. Es erklärt sich diess leicht durch folgendes Beispiel. Oeffnet man ein frisches Ei an beiden entgegengesetzten Seiten so läuft die darin enthaltene Flüssigkeit heraus; stellt man denselben Versuch mit einem hart gekochten Ei an, so wird nichts heraus laufen. Die Eierschale ist die Faser des Gewebes. Letztere hielt das in ihren Poren coagulirte Caseïn zurück, erstere umhüllt das harte und unlösliche Ei.

Dieser Eigenschaft des Caseïns wegen, schlug Broquette für dasselbe den Namen *Caseogomme* vor. Die Anwendung desselben ist indess nicht neu. Wozu man in der Folge das

Caseïn anwenden wird, dazu verwendete man bisher das Eiweiss, das bereits im Jahre 1829 von Broquette dazu vorgeschlagen wurde. Die Applikation der Mineralfarben vermittelst Albumin oder Caseïn vereinfacht die Zeugdruckerei ausserordentlich, die Operationen des Mordancirens, des Ausfärbens u. s. w. fallen hinweg, und die Fabrikation gedruckter Zeuge schliesst sich an die Fabrikation gefärbter Papiere an. Nur war die Anwendung dieses Verfahrens beschränkt, da dasselbe nicht zur Applikation von Pflanzenfarben benutzt werden konnte.

Aber auch diese Schwierigkeit ist gehoben worden. Es lassen sich auf wollene oder auch baumwollene Zeuge, vorausgesetzt, dass letztere durch das organische Mordant in wollene verwandelt worden sind, alle Pflanzenfarben aufdrucken.

Das Verfahren besteht einfach darin, die Farbstoffe je nach der Natur derselben als Thonerde- oder Zinnlake zu fällen und diesen Niederschlag, der den reinsten Theil der Farbe enthält, auf das Zeug überzutragen.

Nach beendigtem Druck wird das bedruckte Zeug in eine etwas befeuchtete Leinwand eingewickelt und darauf eine halbe Stunde lang heissen Wasserdämpfen ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und Feuchtigkeit dringt die Farbe allmählich in das Zeug ein, ebenso wie die Kohle das Eisen durchdringt, vereinigt sich mit der Faser und haftet an derselben, wie es beim Ausfärben in der Flotte der Fall gewesen sein würde.

Diese doppelte Bedingung von warmer Luft und Feuchtigkeit ist unerlässlich. Begnügte man sich damit, einfach das Gewebe zu erhitzen, so würde der Lack trocknen, abfallen und das Zeug würde nicht gefärbt sein.

Gewisse Farben wie z. B. die Orseille, die vor dem Bekanntwerden von Broquette's Verfahren nur in besonderen Fällen Anwendung finden konnten, werden durch eine neue Anwendung in grösster Menge verbraucht werden. Mit Hülfe der Orseille erzeugt man bekanntlich eine prächtige violette Farbe, die nichts anderes ist, als der durch Kalk veränderte Farbstoff der Orseille.

Durch die Nothwendigkeit, das Zeug in ein Kalkbad tauchen zu müssen, um das gewünschte Resultat zu erlangen, wird die Anwendung dieses Verfahrens auf die Fälle beschränkt, in wel-

chen sich neben der Orseille keine anderen Farbstoffe befinden, die durch den Kalk verändert werden würden. Broquette vermeidet diese Schwierigkeit, indem er anstatt des Kalkes die Talkerde anwendet. Die unlösliche Talkerde verhält sich aber so wie der Kalk als Base, ohne zu gleicher Zeit die Nachtheile des alkalischen Verhaltens zu besitzen.

Vermittelst der Applikation von Mineralfarben durch Albumin oder Caseogomme von Pflanzenfarben durch Lacke, kann man ohne Ausfärben die schönsten Dessins erhalten, die nur einen Fehler haben, welchen die Chemie nicht verbessern kann; sie haben weder dunkle Schatten noch Uebergänge. Der Mechanik liegt es ob, diesem Uebelstande abzuhelfen.

Nachdem eine Zeichnung aufgedruckt worden ist, bringt man das Gewebe auf die trockne Oberfläche einer absorbirenden Substanz (auf baumwollenes Zeug) und vermittelst eines Druckes durch eine ebene Fläche, welche auf das Muster passt, dessen Conturen der Künstler vorgezeichnet hat, wird ein Theil der Farbe vom Gewebe weggenommen und auf diese Weise Schatten erzeugt. Ebenso lassen sich Uebergänge hervorbringen, indem man anstatt der ebenen Flächen gekrümmte anwendet.

Die erste Idee zur Animalisation der Baumwolle geht von dem Fabrikanten Haussmann aus, obgleich seine Arbeiten ohne Resultat geblieben sind, so gehen sie doch denen Broquettes voran und verdienen deshalb in den Annalen der Industrie einen rühmlichen Platz.

Bei Gelegenheit der Arbeit von Broquette sei es gestattet, eine bekannte Thatsache in Erinnerung zu bringen, die nun leicht erklärt wird. Ich meine die Entfärbung des rothen Weines durch Brotkrume.

Ich erwähne auch eine häufig vorkommende Steuerdefraudation, welche darin besteht, dass man unter dem Namen von Portowein, Xeres declarirt, der mit Alkannawurzel gefärbt worden ist, und der später durch Caseïn (Milch) wieder entfärbt wird.

XLVII.

Ueber das Ausbringen des Goldes und Silbers aus ihren Erzen auf nassem Wege.

Von

Dr. med. J. Percy.

(Phil. Magaz. XXXVI, 1.)

(Im Auszuge.)

Das Erz, womit die Versuche angestellt wurden, war ein südamerikanisches goldhaltiges Silbererz, das eine grosse Quantität Blende, etwas Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies enthielt. Der nicht metallische Theil bestand hauptsächlich aus Kieselerde. Das Silber war als Schwefelsilber vorhanden. Beim Rösten entwich viel schweflige Säure und das Volumen des Erzes nahm bedeutend zu. Zweimaliges Probiren des gerösteten Erzes auf trockenem Wege ergab als mittleren Gehalt an güldischem Silber

7,977 Grain in 1000
[illegible] Unzen in der Tonne.

Das Silber enthielt 3,78 p. C. Gold. 1000 Gran geröstetes Erz enthalten folglich 7,676 Feinsilber und 0,301 Feingold. Ammoniak zog aus dem gerösteten Erz etwas Silber aus, dasselbe geschah mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. 1000 Gran geröstetes Erz mit einer Lösung von 125 Gran krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron digerirt, gaben eine Flüssigkeit, aus der ein Korn von 4,00 Gr. fein Silber genommen werden konnte, das 0,187 p. C. Gold enthielt. Dieses Resultat ist insofern interessant, als es zeigt, dass unterschwefligsaures Natron eine merkliche Menge Gold aus dem für sich gerösteten Erze auflöst. Andere Versuche mit Chlorkalk und Chlor führten zu Resultaten, aus welchen der Verf. folgende Schlüsse zieht:

1. Der Verlust an Feinsilber betrug bei den besten Versuchen 13,5 p. C. Früher, bei dem alten Amalgamationsverfahren in Mexico betrug der Verlust nach Taylor häufig 35 p. C. Gegenwärtig aber, seitdem das Verquicken in Fässern vorgenommen [wird], beträgt der Verlust nicht mehr als 9, ja selbst nur [illegible] Die von dem Verf. erhaltenen Resultate erscheinen

emselben genügend, um die vortheilhafte Anwendbarkeit seiner
lethode im Grossen wahrscheinlich zu machen, wobei ausser-
em das Silber vollständiger ausgebracht werden kann.

2. Der Verf. macht auf die Anwendbarkeit des Chlorkalkes
id Chlors zur Umwandelung des Silbers in Chlorsilber auf-
erksam, so wie auf den unterschwefligsauren Kalk als wohl-
les Surrogat des unterschwefligsauren Natrons zum Auflösen
s Chlorsilbers. Aus dieser Lösung kann man das Silber ent-
der im metallischen Zustande oder als Schwefelmetall fällen.

3. Viele der südamerikanischen Silbererze enthalten Gold;
ist deshalb wünschenswerth, durch denselben Process sowohl
s Silber als das Gold daraus zu gewinnen. Diess dürfte am
sten durch Behandeln derselben mit Chlor oder Chlorkalk zu
reichen sein.

XLVIII.

Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls.

Von

C. Löwig und *E. Schweizer*.

Zweite Abhandlung.

Bevor wir unsere Untersuchungen über die Verbindungen
es Stibäthyls beschreiben, ergänzen wir die in unserer ersten
bhandlung mitgetheilten physikalischen Eigenschaften durch die
ngabe seines Siedepunktes und seines specifischen Gewichtes
flüssiger und gasförmiger Gestalt. Zur Bestimmung des Sie-
epunktes bedienten wir uns circa 5 Loth reinen Stibäthyls;
isselbe wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure in eine
eine Retorte gebracht und die Destillation im Sandbade mit
ülfe des schon in unserer ersten Abhandlung beschriebenen
pparates vorgenommen. Das Stibäthyl fängt bei einem Baro-
eterstand von 730 M. M. bei 150° zu kochen an; der Siede-
inkt steigt aber rasch auf 158,5° und bleibt constant bis fast
r letzte Tropfen übergegangen ist, wenn sich das Thermome-

ter in seinem Dampfe befindet. Das specifische Gewicht des flüssigen Stibäthyls ist bei 16°=1,3244. Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes seines Dampfes bedienten wir uns der Dumas'schen Methode, nur benutzten wir dazu einen mit Chloräthylgas gefüllten Ballon. Die Füllung geschah auf folgende Weise: der Ballon wurde durch Eintauchen in warmes Wasser auf 40—45° erwärmt, hierauf die Spitze desselben in Chloräthyl getaucht und gleichzeitig der Ballon durch eine Kältemischung unter 0° abgekühlt. Wir liesen eine bedeutende Quantität Chloräthyl in den Ballon treten, brachten ihn wieder in warmes Wasser und wiederholten die gleiche Operation 5—6 Mal bevor die Spitze zugeschmolzen wurde. Der Ballon wurde nun gewogen, hierauf abermals, nachdem die Spitze in einer Atmosphäre von Kohlensäure abgefeilt war, erwärmt und dieselbe dann in Stibäthyl getaucht, welches sich ebenfalls in einer Atmosphäre von Kohlensäure befand. Nachdem eine gehörige Menge Stibäthyl in den Ballon eingetreten war, wurde derselbe, ohne jedoch die Spitze aus dem Kohlensäuregas herauszubringen, in ein Chlorzinkbad gebracht und in demselben bis auf 180° erhitzt. Um die Entzündung der Stibäthyldämpfe zu vermeiden, liessen wir während der ganzen Operation Kohlensäure durch den Apparat treten, in welchen die Spitze des Ballons mündete. Diese Vorrichtung hat noch den Vorzug, dass man das Stibäthyl, welches gasförmig entweicht, wieder gewinnt. Als kein Gas mehr ausströmte, wurde die Spitze schnell zugeschmolzen und dann der Ballon gewogen. Das specifische Gewicht des Chloräthylgases ergab sich durch folgende Berechnung:

Barometerstand	733 M. M.
Inhalt des Ballons	139 C. C.
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Chloräthylgas bei 38°	0,442 Grm.
Reduktion auf 0° und 760 M. M.	117 C. C.
Spec. Gewicht des Chloräthylgases	2,2292
Gewicht eines C. C. Chloräthylgases	0,00295 „
Gewicht von 117 C. C. Chloräthylgas	0,3387 „
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Stibäthylgas	0,442 „
Gewicht des Stibäthylgases	0,7807 „

Temperatur des mit Stibäthylgas gefüllten Ballons beim Zuschmelzen 180°
Zurückgebliebenes Chloräthylgas 0
Reduktion des Inhalts auf 0° und 760 M.M. 80,8 C.C.
Gewicht eines Liters Luft 1,2991 Grm.
Gewicht eines Liters Stibäthylgas 9,6621 „
Spec. Gewicht des Stibäthylgas 7,438 „

oder:

	Maass.	Spec. Gew.
3 At. Aethylgas	= 6	= 12,1110
1 At. Antimongas	= 1	= 17,8871
1 At. Stibäthylgas	= 4	= 29,9981.

und $\frac{29,9981}{4} = 7,499$

Verbindungen des Stibäthyls.

An Verbindungsfähigkeit übertrifft das Stibäthyl, das Kakodyl und die Salzbilder ausgenommen, alle bis jetzt bekannten sowohl einfachen als zusammengesetzten Körper. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und den Salzbildern unter bedeutender Wärmeentwickelung, welche sich beim Sauerstoff und dem Chlor momentan bis zur Entzündung steigert. Die Verbindungen mit den genannten Körpern kommen in allen Verhältnissen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen überein und lassen sich leicht durch wechselseitige Zersetzung in einander überführen. 1 At. Stibäthyl verbindet sich mit 2 At. Sauerstoff, Schwefel, Selen etc.; höhere oder niedrigere Verbindungsstufen haben wir bis jetzt keine erhalten. Unter gewissen Umständen treten jedoch 2 At. Aethyl aus dem Stibäthyl aus, während ein Radikal $= C_4H_5St = AeSt$ gebildet wird. Dieses Radikal, welches sich mit 5 At. O, S, Cl. etc. vereinigt, wollen wir zur Unterscheidung Aethylstibyl nennen. Es unterscheidet sich von dem Stibäthyl hauptsächlich durch die Unlöslichkeit seiner Schwefelverbindungen in Wasser, während das Schwefelstibäthyl sehr leicht in demselben löslich ist. Alle Verbindungen daher, welche nur Spuren von Aethylstibyl enthalten, geben sogleich mit Schwefelwasserstoff einen gelben höchst unangenehm riechenden Niederschlag. Wir werden in unserer nächsten Abhandlung das Aethylstibyl und seine Verbindungen beschreiben.

Stibäthyl und Sauerstoff.

Bringt man Stibäthyl aus einer Spitze in reines Sauerstoffgas, so entzündet es sich momentan und verbrennt mit blendend weissem Lichte; das gleiche erfolgt auch in der Luft, nur tritt die Entzündung erst nach einigen Sekunden ein, während vorher ein dicker, weisser Rauch entsteht. Findet hingegen die Oxydation langsam statt, so erhält man, wie bereits in unserer ersten Abhandlung angegeben wurde, neben einer durchsichtigen syrupdicken Masse, noch ein weisses, in Aether unlösliches Pulver, welches wir vorläufig Stibäthylsäure genannt haben. Die Zusammensetzung dieser Säure ist: $(C_4H_5St)\,O_5$; sie ist daher Aethylstibylsäure. Die syrupdicke Masse besteht aus: $C_{12}H_{15}St)O_2$; wir nennen diese Verbindung Stibäthyloxyd und bezeichnen dieselbe mit $StäO_2$. Es hält schwer, das Stibäthyloxyd durch direkte Oxydation rein, d. h. es vollkommen frei von der sich gleichzeitig bildenden Aethylstibylsäure zu erhalten. Am reichlichsten gewinnt man das Stibäthyloxyd direkt, wenn man eine verdünnte weingeistige Lösung in einem lose bedeckten Becherglase langsam verdunsten lässt; dabei bildet sich nur wenig Aethylstibylsäure, während durch Verdunstung der ätherischen Stibäthyllösung die letztere in überwiegender Menge entsteht. Den Rückstand behandelt man mit Aether, welcher das Stibäthyloxyd löst; dasselbe enthält jedoch noch Aethylstibylsäure; die vollständige Trennung von derselben gelingt nur durch wiederholtes Auflösen in Aether und Verdunstung der ätherischen Lösung. Das Stibäthyloxyd ist rein, wenn seine wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt oder getrübt wird; ist nur eine Spur von Aethylstibylsäure zugegen, so färbt sie die Lösung sogleich gelb. Unter Wasser geht die Oxydation des Stibäthyls nur äussert langsam von statten, wesshalb man auch dasselbe am besten unter einer Schicht von Wasser aufbewahrt. Am reinsten und am leichtesten erhält man das Stibäthyloxyd aus seiner schwefelsauren Verbindung. Dieselbe wird, in Wasser gelöst, mit Barytwasser versetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung langsam auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, in welchem sich eine Verbindung von Stibäthyloxyd mit Baryt löst, welche durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt wird. Man

filtrirt nun vom kohlensauren Baryt ab und erhält nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung das reine Stibäthyloxyd. Auf gleiche Weise lässt sich dasselbe auch aus dem salpetersauren Salze darstellen. Schüttelt man eine weingeistige Lösung von Stibäthyl mit fein geriebenem Quecksilberoxyd im Ueberschuss, so bildet sich unter rascher Reduktion des Oxyds, welche jedoch mit keiner bemerkbaren Wärmeentwickelung verbunden ist, reines Stibäthyloxyd; Schwefelwasserstoff reagirt nicht im geringsten auf dasselbe.

In seinem reinsten Zustande erscheint das Stibäthyloxyd als eine zähe, vollkommen wasserhelle, durchsichtige Masse ohne Spuren von Krystallisation. Lässt man es mehrere Tage unter der Glocke über Schwefelsäure stehen, so wird es ziemlich fest; es erweicht aber wieder auf dem Wasserbade. Es ist in Wasser und Weingeist leicht, und auch in Aether, jedoch in geringerer Menge löslich*). Das Stibäthyloxyd besitzt einen stark bittern Geschmack, welcher dem des schwefelsauren Chinius sehr ähnlich ist; es scheint nicht giftig zu sein, denn selbst grössere Mengen in der wässrigen Lösung innerlich genommen bewirken nicht einmal Neigung zum Erbrechen. An der Luft erleidet das Stibäthyloxyd keine Veränderung; es ist nicht flüchtig. Wird es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entweichen dicke weisse Dämpfe, welche mit heller Flamme verbrennen, während ein antimon- und kohlehaltiger Rückstand bleibt; der grösste Theil des Antimons wird jedoch durch die Destillationsprodukte entfernt. Kalium reducirt das Stibäthyloxyd bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Stibäthyl. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Feuererscheinung; von verdünnter wird es aber ohne Gasentwickelung gelöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich. Leitet man über Stybäthyloxyd trocknes salzsaures Gas, so bildet sich unter starker Wärmeentwickelung Wasser und Chlorstibäthyl. Wässrige Chlor-, Brom-, und Jodwasserstoffsäuren führen es augenblicklich in die entsprechenden Haloidverbindungen über. Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung; nach

*) In unserer ersten Abhandlung ist angegeben, das Stibäthyloxyd sei in Wasser nicht löslich; diese Angabe ist unrichtig.

dem Verdunsten der mit demselben gesättigten Lösung von Stibäthyloxyd erhält man Krystalle von Schwefelstibäthyl.

Die Zusammensetzung des Stibäthyloxyds ergab sich durch die Analysen der salpetersauren und schwefelsauren Verbindungen, welche bei den betreffenden Salzen mitgetheilt sind. Es besteht aus:

12 At.	Kohlenstoff	72	31,04
15 „	Wasserstoff	15	6,46
1 „	Antimon	129	55,60
2 „	Sauerstoff	16	6,90
		232	100,00.

Das Stibäthyloxyd verhält sich ganz wie eine unorganische Basis und giebt selbst mit den stärksten Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, krystallisirbare Salze. Wir haben bis jetzt nur wenige Verbindungen untersucht; sie scheinen sämmtlich in Wasser leicht löslich zu sein, wenigstens erhält man in der Lösung des salpetersauren Stibäthyloxyds durch kein Salz einer andern Säure einen Niederschlag.

Salpetersaures Stibäthyloxyd.

Man erhält das salpetersaure Stibäthyloxyd entweder direkt durch Sättigen der verdünnten Salpetersäure mit Stibäthyloxyd oder durch Auflösen des Stibäthyls in der ebenfalls verdünnten Säure. Das Stibäthyl löst sich in der mässig erwärmten Säure ganz wie ein Metall auf, indem sich von demselben fortwährend Blasen von Stickstoffoxyd entwickeln; es scheidet sich jedesmal, auch wenn man sehr verdünnte Säure anwendet, nebenbei eine kleine Menge Antimonoxyd aus, welche man durch Filtration von der Lösung trennen muss. Da das salpetersaure Stibäthyloxyd in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich ist, so kann man das Salz leicht durch gelindes Abdampfen aus der sauren Flüssigkeit in Krystallen gewinnen. Concentrirt man die saure Lösung auf dem Wasserbade stark, so scheidet sich die Verbindung in öligen Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammeln und beim Erkalten krystallinisch erstarren, Das von der sauren Mutterlauge befreite Salz wird in wenig Wasser gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält ausgezeichnet schöne, rhomboidale Krystalle, welche in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, und in Aether kaum löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer auf

akmus und besitzen den gleichen bittern Geschmack wie das tibäthyloxyd, welcher übrigens allen Verbindungen des Stibthyls eigenthümlich ist. Das Salz schmilzt bei 62,5° zu einer rblosen Flüssigkeit, welche bei 57° zu einer blendend weissen rystallinischen Masse erstarrt; beim Erhitzen verpufft es, wie n Gemenge eines salpetersauren Salzes mit Kohle. Concenirte Schwefelsäure scheidet augenblicklich die Salpetersäure as, und vermischt man die wässrige Lösung des Salzes mit oncentrirter Salzsäure, so erhält man Chlorstibäthyl als eine rblose, ölige Flüssigkeit. Schwefelwasserstoff ist ohne Reaktion af die Verbindung.

Analyse. Die Verbrennung der Verbindung geschah durch upferoxyd, welches mit metallischem Kupfer gemengt war. Zur estimmung der Salpetersäure wurde die wässrige, mit Barytasser gemischte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade zur rockniss verdunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Veingeist vermischt und durch Einleiten von Kohlensäure die erbindung des Stibäthyloxyds mit Baryt zersetzt; hierauf wurde as Ganze auf ein Filter gebracht, der Rückstand auf demselben einigemal mit Weingeist ausgewaschen, derselbe dann mit Wasser behandelt und aus der filtrirten wässrigen Lösung der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,732 Grm. Substanz gaben:
   0,599 Grm. Kohlensäure = 22,26% Kohlenstoff,
   0,300 „ Wasser = 4,55% Wasserstoff.
2. 0,541 Grm. Substanz gaben:
   0,431 Grm. Kohlensäure = 21,60% Kohlenstoff,
   0,226 „ Wasser = 4,62% Wasserstoff.
3. 1,025 Grm. Substanz gaben:
   0,714 Grm. schwefels. Baryt = 32,20% Salpetersäure.
4. 0,768 Grm. Substanz gaben:
   0,320 Grm. Wasser = 4,62% Wasserstoff.

Die Verbindung besteht daher aus:

				Gefunden.		
12 At.	Kohlenstoff	72	21,40	22,26	21,60	
15 „	Wasserstoff	15	4,41	4,55	4,62	4,62
1 „	Antimon	129	37,94			
2 „	Sauerstoff	16	4,87			
2 „	Salpetersäure	108	31,78	32,20		
		340	100,00.			

Diese Formel ist daher: $StäO_2, 2NO_5$.

Da die salpetersaure Verbindung sehr leicht vollkommen rein zu erhalten ist, so eignet sie sich sehr zweckmässig zur Darstellung anderer, namentlich der Haloïdverbindungen des Stibäthyls.

Schwefelsaures Stibäthyloxyd. Auch diese Verbindung lässt sich direkt darstellen; man erhält sie jedoch am reinsten durch genaue Zersetzung des Schwefelstibäthyls mit schwefelsaurem Kupferoxyd; beide Körper werden in der wässrigen Lösung angewandt. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daher erst aus der syrupdicken Flüssigkeit in kleinen, ganz weissen Krystallen; Ueberschuss von Schwefelsäure verhindert die Krystallisation, ohne jedoch eine Zersetzung auf das Stibäthyloxyd auszuüben. Die Krystalle werden zwischen Papier gepresst und hierauf unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben erleiden bei 100° keinen Verlust; sie werden aber weich und schmelzen in einer etwas höhern Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch dieses Salz besitzt einen bittern, lange anhaltenden Geschmack, ist geruchlos, in Weingeist ziemlich leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung sogleich Chlorstibäthyl.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Baryt gefällt. Fällt man mit Chlorbaryum, so muss der schwefelsaure Baryt einigemal mit Weingeist ausgewaschen werden, um das anhängende Chlorstibäthyl zu entfernen.

1. 0,388 Grm. Substanz gaben:

0,290 Grm. schwefels. Baryt = 25,45% Schwefelsäure.

2. 0,396 Grm. Substanz gaben:

0,297 Grm. schwefels. Baryt = 25,58% Schwefelsäure.

12 At.	Kohlenstoff	72	23,08		
15 „	Wasserstoff	15	4,80		
1 „	Antimon	129	41,03		
2 „	Sauerstoff	16	5,46		
2 „	Schwefelsäure	80	25,63	25,45	25,58
		312	100,00.		

$StäO_2, 2SO_3$.

Stibäthyl und Schwefel.

[B]ringt man Stibäthyl mit Schwefel unter Wasser zusammen, [bil]det die Verbindung sogleich unter Wärmeentwickelung

statt, erhitzt man das Ganze, giesst man die wässrige Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, und verdunstet man dieselbe, so erhält man das Schwefelstibäthyl in Krystallen. Am schnellsten gewinnt man diese Verbindung, wenn man eine ätherische Stibäthyllösung in einen kleinen Kolben mit gewaschenen und wiedergetrockneten Schwefelblumen kocht. Giesst man die noch warme ätherische Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, so erstarrt nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk blendend weisser Krystallnadeln. Man lässt nun die ätherische Mutterlauge ablaufen, bringt die Krystallmasse einige Zeit mit der Luft in Berührung, damit sich das noch anhängende Stibäthyl oxydiren kann, löst sie dann wieder in warmen Aether und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren die vollkommen reine Verbindung.

Das Schwefelstibäthyl ist die schönste Stibäthylverbindung, welche wir bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatten. Getrocknet erscheint dasselbe als eine sehr voluminöse, silberglänzende Krystallmasse von unangenehmem, schwach mercaptanähnlichem, lang anhaltendem Geruch und von bitterem, schwach an Schwefelkalium erinnernden Geschmack. In Wasser und Weingeist ist das Schwefelstibäthyl leicht löslich, ebenso in warmem aber schwer löslich in kaltem Aether; es schmilzt erst über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, An der Luft erleidet das vollkommen trockne Schwefelstibäthyl keine Veränderung. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so zersetzt es sich unter Bildung eines flüssigen Produktes, welches die grösste Aehnlichkeit mit Schwefeläthyl hat. Bringt man in geschmolzenes Schwefelstibäthyl ein Stückchen Kalium, so entwickeln sich augenblicklich Dämpfe von Stibäthyl, welche sich an der Luft entzünden.

Die wässrige Lösung des Schwefelstibäthyls fällt alle Metallsalze als Schwefelmetalle, und eignet sich daher diese Verbindung am besten zur Darstellung der Stibäthyloxydsalze. Verdünnte Säuren entwickeln sogleich Schwefelwasserstoff. Mit einem Worte: das ganze Verhalten dieser Verbindung ist so analog dem des Schwefelkaliums, dass die Analogie zwischen diesem und Schwefelnatrium nicht grösser gedacht werden kann.

Die Verbrennung wurde auf gewöhnliche Weise mit Kupfer-

oxyd vorgenommen, und der Schwefel ganz wie bei den Schwefelmetallen, durch Oxydation mit starker Salpetersäure bestimmt. Rauchende Säure kann nicht angewandt werden, weil diese eine Entzündung bewirkt, am besten eignet sich eine Säure von 1,42 spec. Gewicht; im Anfange scheidet sich aber immer ein Theil Schwefel aus.

1. 0,640 Grm. Substanz gaben:
 0,682 Grm. Kohlensäure = 29,06 % Kohlenstoff,
 0,360 „ Wasser = 6,25 % Wasserstoff.
2. 0,625 Grm. Substanz gaben:
 0,666 Grm. Kohlensäure = 29,12 % Kohlenstoff,
 0,352 „ Wasser = 6,24 % Wasserstoff.
3. 0,718 Grm. Substanz gaben:
 0,060 Grm. Schwefel und
 0,250 „ schwefels. Baryt = 13,09 % Schwefel.
4. 0,465 Grm. Substanz gaben:
 0,025 Grm. Schwefel und
 0,268 „ schwefels. Baryt = 13,02 % Schwefel.

12 At.	Kohlenstoff	72	29,03	29,06	29,12
15 „	Wasserstoff	15	6,05	6,25	6,24
1 „	Antimon	129	52,01	51,60	51,62
2 „	Schwefel	32	12,91	13,09	13,02
		248	100,00	100,00	100,00.

Formel: Stä S_2.

Stibäthyl und Selen.

Selen verhält sich zu Stibäthyl ganz wie Schwefel. Kocht man eine ätherische Stibäthyllösung mit gefälltem Selen, so krystallisirt das Selenstibäthyl während des Erkaltens ganz wie das Schwefelstibäthyl, mit dem es überhaupt in seinen wesentlichen Eigenschaften übereinkommt. An der Luft erleidet aber das Selenstibäthyl sehr bald eine Zersetzung, indem Selen abgeschieden wird. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, weil wir überzeugt sind, dass sie dieselbe Zusammensetzung wie das Schwefelstibäthyl hat.

Das Selenstibäthyl besteht daher aus:

12 At.	Kohlenstoff	72	24,32
15 „	Wasserstoff	15	5,06
1 „	Antimon	129	43,59
2 „	Selen	80	27,03
		296	100,00.

Formel: Stä Se_2.

Stibäthyl und Jod.

Jod und Stibäthyl vereinigen sich unter Wasser augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung. Setzt man zu einer ätherischen Stibäthyllösung Jod, so findet momentan ein heftiges Kochen statt, und das Jod verschwindet eben so schnell, als wenn es in eine reine Kalilösung gebracht wird. Man stellt die Jodverbindung am vortheilhaftesten dar, indem man zu einer weingeistigen Lösung von Stibäthyl, welche man in eine Kältemischung bringt, in kleinen Quantitäten so lange Jod setzt, als dessen Farbe verschwindet, und die erhaltene, vollkommen farblose Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Jodstibäthyl krystallisirt aus der Lösung in vollkommen farblosen, durchsichtigen, oft ½″ langen Nadeln, die man, um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, zuerst aus der weingeistigen und dann aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt; diess ist nöthig, weil sich fast immer noch eine kleine Menge eines in Aether unlöslichen, gelbgefärbten Pulvers bildet, welches eine Verbindung Jods mit Aethylstibyl ist. In unserer ersten Abhandlung haben wir angeführt, dass öfters im Stibäthyl farblose Krystalle erscheinen, welche Jod enthalten, diese Krystalle sind Jodstibäthyl. Dasselbe besitzt einen schwachen Geruch nach Stibäthyl und einen stark bittern Geschmack. Von Weingeist und Aether wird es sehr leicht aufgenommen; auch im Wasser ist es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, löslich. Aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sich der grösste Theil wieder in Krystallen aus; eine Jodbestimmung der aus der wässrigen Lösung ausgeschiedenen Verbindung gab das gleiche Resultat, wie die Analyse der aus Weingeist oder Aether erhaltenen Krystalle. Das Jodstibäthyl schmilzt bei 70,5° zu einer vollkommen farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei der gleichen Temperatur wieder krystallinisch erstarrt; erhitzt man dasselbe auf 100° und lässt man es längere Zeit in dieser Temperatur, so sublimirt ein kleiner Theil unverändert, erhöht man aber die Temperatur nur mässig, so tritt die Zersetzung unter Bildung dicker, weisser Dämpfe ein; eine Jodausscheidung wird dabei nicht beobachtet. Kalium bewirkt im geschmolzenen Jodstibäthyl augenblicklich die Reduktion. Gegen Metallsalze verhält sich das Jodäthyl ganz wie eine Lösung von Jodkalium.

In einer Sublimatlösung bewirkt Jodstibäthyl einen rothen l
derschlag, welcher sich in einem Ueberschuss desselben wi
vollständig löst. Salzsäure zersetzt das Jodstibäthyl augenb
lich unter Bildung von Chlorstibäthyl; Chlor und Brom se
das Jod in Freiheit; das Gleiche bewirkt Salpetersäure ι
Bildung von salpetersaurem Stibäthyloxyd. Concentrirte Sc
felsäure verhält sich zu Jodstibäthyl wie zu Jodkalium; es
wickelt sich sogleich ein dicker Dampf von Jodwasser
gleichzeitig wird Jod frei unter Bildung von schwefliger Säu

Die Verbrennung geht mit Kupferoxyd leicht von sta
wenn der vordere Theil der Verbrennungsröhre mit Kupfer
spänen angefüllt wird. Die Jodbestimmung geschah durch s
tersaures Silberoxyd. Die im Wasserbade geschmolzene Ve
dung wurde in Weingeist gelöst, und die Lösung durch s
tersaures Silberoxyd gefällt. Es wurde zuerst die weinge
Lösung des salpetersauren Stibäthyloxyds an einem dunklen
abfiltrirt und das Jodsilber anfangs mit ein wenig Weingeist
dann mit Wasser ausgewaschen.

1. 1,160 Gramm Substanz gaben:
0,636 Gr. Kohlensäure = 14,94 % Kohlenstoff,
0,344 „ Wasser = 3,28 % Wasserstoff.

2. 1,462 Gramm Substanz gaben:
0,805 Gr. Kohlensäure = 15,05 % Kohlenstoff,
0,431 „ Wasser = 3,21 % Wasserstoff.

3. 1,213 Gramm Substanz gaben:
0,648 Gr. Kohlensäure = 14,60 % Kohlenstoff,
0,358 „ Wasser = 3,24 % Wasserstoff.

4. 1,105 Gramm Substanz gaben:
0,610 Gr. Kohlensäure = 15,11 % Kohlenstoff.

5. 0,641 Gramm Substanz gaben:
0,190 Gr. Wasser = 3,26 % Wasserstoff.

6. 0,400 Gramm Substanz gaben:
0;405 Gr. Jodsilber = 54,07 % Jod.

7. 0,560 Gramm Substanz gaben:
0,560 Gr. Jodsilber = 54,18 % Jod.

8. 0,600 Gramm Substanz gaben:
0,596 Gr. Jodsilber = 53,70 % Jod.

				Gefunden.			
2 At. Kohlenstoff	72	15,32	14,94	15,05	14,60	15,11
5 „ Wasserstoff	15	3,19	3,27	3,21	3,24	3,26
1 „ Antimon	129	27,45	27,72	27,56	27,46	
2 „ Jod	254	54,04	54,07	54,18	53,70	
	470	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Formel: Stä J_2.

Stibäthyl und Brom.

Bringt man in Brom Stibäthyl, so entzündet sich jeder Tropfen, welcher mit dem Brom in Berührung kommt. Das reine Bromstibäthyl erhält man leicht auf folgende Weise: Zu einer weingeistigen Stibäthyllösung fügt man nach und nach so lange eine frisch bereitete, weingeistige Lösung von Brom, als noch dessen Farbe verschwindet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, muss das Gefäss, in welchem sich die Stibäthyllösung befindet, durch Eis abgekühlt werden. Man vermischt nun die Lösung mit einer grossen Menge Wasser, wodurch die Bromverbindung als eine vollkommen farblose, wasserklare, durchsichtige, schwere Flüssigkeit gefällt wird. Dieselbe wird noch einigemal mit Wasser gewaschen, dann auf Chlorcalcium gestellt und nach einigen Tagen von demselben abgegossen. Auch kann man, um die Verbindung zu reinigen, dieselbe mehrmalen aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällen. Das Bromstibäthyl erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gewicht bei 17°, welche bei — 10° zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse erstarrt; es riecht unangenehm terpentinartig, reizt beim Erwärmen stark zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen, ähnlich wie Chloral. In Wasser ist es gänzlich unlöslich, es löst sich aber leicht in Weingeist und Aether; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser vollständig gefällt. Das Bromstibäthyl ist nicht flüchtig, und selbst mit Wasserdämpfen geht nichts über. Es brennt mit weisser Flamme unter Entwickelung stark saurer Dämpfe; unterwirft man es einer Destillation, so erhält man neben andern Produkten, eine stark rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Entwickelung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; Chlor scheidet augenblicklich das Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich

die weingeistige Lösung des Bromstibäthyls ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibäthyl wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,784 Grm. Substanz gaben:
   0,543 Grm. Kohlensäure = 18,87% Kohlenstoff,
   0,309 „ Wasser = 4,35% Wasserstoff.
2. 0,590 Grm. Substanz gaben:
   0,412 Grm. Kohlensäure = 19,05% Kohlenstoff,
   0,224 „ Wasser = 4,25% Wasserstoff.
3. 1,358 Grm. Substanz gaben:
   0,932 Grm. Kohlensäure = 18,94% Kohlenstoff,
   0,491 „ Wasser = 4,01% Wasserstoff.
4. 0,497 Grm. Substanz gaben:
   0,496 Grm. Bromsilber = 42,42% Brom.
5. 0,589 Grm. Substanz gaben:
   0,592 Grm. Bromsilber = 42,63% Brom.

			Gefunden.		
12 At. Kohlenstoff	72	19,15	18,87	19,05	18,94
15 „ Wasserstoff	15	4,00	4,35	4,25	4,01
1 „ Antimon	129	34,30	34,36	34,07	
2 „ Brom	160	42,55	42,42	42,63	
	476	100,00	100,00	100,00.	

Formel: Stä Br_2.

Stibäthyl und Chlor.

Lässt man in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon aus einer engen Röhre Tropfen von Stibäthyl fallen, so entzünden sich dieselben im Momente der Berührung und verbrennen mit heller, russiger Flamme. Bringt man über Quecksilber in trockenes, chlorwasserstoffsaures Gas Stibäthyl, so steigt sogleich das Quecksilber, das Volumen vermindert sich um die Hälfte, das rückständige Gas ist Wasserstoffgas, während sich Chlorstibäthyl gebildet hat. Man bemerkt an den Stellen, an welchen das Stibäthyl das Gas berührt, eine fortwährende Entwickelung von Gas, während im gleichen Verhältniss das Quecksilber steigt. Uebergiesst man das Stibäthyl mit rauchender Salzsäure, so bildet sich ebenfalls unter Entwickelung von Wasserstoffgas Chlorstibäthyl; im Anfange färbt sich das Stibäthyl auf der Oberfläche dunkel, zuletzt aber erscheint das Chlorstibäthyl vollkommen farblos. Man erhält die Verbindung rein und leicht, wenn man

ie concentrirte Lösung des reinen, salpetersauren Stibäthyls mit
arker Salzsäure mischt; es fällt sogleich das Chlorstibäthyl
ieder und sammelt sich auf dem Boden als eine farblose Flüs-
gkeit an. Man reinigt die Verbindung auf gleiche Weise, wie
is Bromstibäthyl. Uebrigens geben alle bereits beschriebenen
rbindungen durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorstibäthyl
er. Dasselbe ist eine volkommen farblose, das Licht stark
echende Flüssigkeit von 1,540 spec. Gewicht bei 17°. Es
ht stark terpentinartig, schmeckt bitter wie Stibäthyloxyd, ist
Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether;
i — 12° ist es noch flüssig. Kocht man das Chlorstibäthyl
t Wasser, so scheint sich mit den Wasserdämpfen eine kleine
nge unverändert zu verflüchtigen. Bei der Destillation für
h zeigt es ähnliche Erscheinungen, wie das Bromstibäthyl.
ncentrirte Schwefelsäure auf Chlorstibäthyl gebracht, entwickelt
genblicklich chlorwasserstoffsaures Gas unter starker Wärme-
twickelung, während umgekehrt Chlorwasserstoffsäure aus der
ösung des schwefelsauren Stibäthyloxyds Chlorstibäthyl fällt;
e Ursache liegt in dessen Unlöslichkeit. Im Uebrigen verhält
ch das Chlorstibäthyl wie Chlorkalium oder Chlornatrium.

Die Analyse geschah auf gleiche Weise, wie die des Jod-Bromstibäthyls.

1. 0,458 Grm. Substanz gaben:
   0,421 Grm. Kohlensäure = 25,11 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoff,
   0,230 „ Wasser = 5,55 $\frac{0}{0}$ Wasserstoff.

2. 0,381 Grm. Substanz gaben:
   0,350 Grm. Kohlensäure = 25,04 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoff,
   0,190 „ Wasser = 5,48 $\frac{0}{0}$ Wasserstoff.

3. 0,697 Grm. Substanz gaben:
   0,642 Grm. Kohlensäure = 25,11 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoff.
   0,340 „ Wasser = 5,41 $\frac{0}{0}$ Wasserstoff.

4. 0,544 Grm. Substanz gaben:
   0,540 Grm. Chlorsilber = 24,63 $\frac{0}{0}$ Chlor.

5. 0,336 Grm. Substanz gaben:
   0,330 Grm. Chlorsilber = 24,28 $\frac{0}{0}$ Chlor.

6. 0,672 Grm. Substanz gaben:
   0,660 Grm. Chlorsilber = 24,20 $\frac{0}{0}$ Chlor.

					Gefunden.		
12 At.	Kohlenstoff	72	25,17	25,11	25,04	25,11
15 „	Wasserstoff	15	5,25	5,55	5,48	5,41
1 „	Antimon	129	45,45	45,27	45,20	45,28
2 „	Chlor	71	24,72	24,63	24,28	24,20
		287	100,00	100,00	100,00	100,00.

Formel: Stä Cl_2.

Stibäthyl und Cyan.

Bringt man genau 2 At. Cyanquecksilber und 1 At. Schwefelstibäthyl, beide in der wässrigen Lösung zusammen, so besitzt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem auffallenden Grade den Geruch und Geschmack der Blausäure; gegen Metallsalze verhält sich dieselbe wie eine Lösung von Cyankalium, salpetersaures Silberoxyd fällt sogleich Cyansilber. Vermischt man die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd-oxydulsalz, so bildet sich augenblicklich Berlinerblau und setzt man zu der von Berlinerblau abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure, so fällt Chlorstibäthyl nieder. Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass die Lösung Cyanstibäthyl enthält. Lässt man jedoch dieselbe 24 Stunden stehen, so erhält man die Reaktionen nicht mehr, und namentlich findet keine Fällung von Berlinerblau mehr statt, schneller noch verschwinden die Reaktionen beim Erwärmen der Flüssigkeit. Hieraus folgt, dass nach einiger Zeit eine Umsetzung stattfindet, in deren Folge das Cyanstibäthyl verschwindet. Kocht man die veränderte Flüssigkeit mit Kali, so bemerkt man eine reiche Entwickelung von Ammoniak.

Wir werden in unserer nächsten Abhandlung, in welcher die Zersetzungsprodukte des Stibäthyls und seiner Verbindungen beschrieben werden sollen, nochmals auf das Cyanstibäthyl zurückkommen.

Setzt man Jodstibäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber, so löst sich das anfangs gefällte Jodquecksilber wieder auf, wenn das Jodstibäthyl in grösserer Menge hinzugefügt wird. Aus der Lösung krystallisirt während des freiwilligen Verdunstens ein Salz in kleinen, schwefelgelben, glänzenden, harten Krystallen, welche in Wasser und Weingeist vollständig löslich sind. Setzt man zu der wässrigen Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so wird sogleich Jodquecksilber gefällt, während gleichzeitig Chlorstibäthyl und Blausäure gebildet wer-

en. Diese Krystalle bestehen ohne Zweifel aus Jodquecksilber nd Cyanstibäthyl, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium.

Ueber die Zusammensetzung des Stibäthyls.

Wirft man einen Blick auf das Stibäthyl, so überrascht zuächst seine enorme Verbindungsfähigkeit mit den negativen lementen. Versteht man unter einem organischen Radikale anz allgemein einen bestimmten Atomencomplex gleicher oder erschiedener Elemente auf eine solche Weise verbunden, dass ich derselbe ganz wie ein Atom eines Elementarstoffs gegen ndere Elemente verhält, so ist in der ganzen organischen Chemie, ausser dem Kakodyl kein Körper bekannt, welcher diese igenschaft in einem solchen Grade besitzt, als das Stibäthyl. in Körper, welcher sich direct mit den negativen Elementartoffen zum Theil unter Feuererscheinung verbindet, der das hlorwasserstoffsaure Gas ganz wie Kalium zersetzt, welcher urch Kalium aus all seinen Verbindungen und begabt mit allen einen frühern Eigenschaften wieder ausgeschieden wird, dessen xyd sich direct mit den Säuren zu Salzen vereinigt, dessen chwefelverbindung die Metallsalze fällt, wie Schwefelkalium, uss mit demselben Rechte, trotz seiner zusammengesetzten Natur, als ein Radikal betrachtet werden, wie das Kalium in en entsprechenden Verbindungen, und selbst die Gegner der Radikaltheorie werden zugestehen müssen, dass durch die Entdeckung des Stibäthyls, sowie durch die Isolirung des Methyls, Aethyls, Amyls etc. dieselbe an Boden bedeutend gewonnen hat.

Eine andere Frage ist aber: wie sind die einzelnen Atome in einem solchen Radikale wahrscheinlicherweise mit einander erbunden? Und in Beantwortung dieser Frage können selbst die Vertheidiger der Radikaltheorie getheilter Ansicht sein. In den Verbindungen, welche das Stibäthyl bildet, hat man dasselbe stets als ein Ganzes zu nehmen. Betrachtet man aber seine Zusammensetzung näher, so wird man zunächst dazu geführt, dasselbe mit dem Antimonwasserstoff zu vergleichen, d. h. es ls Antimonwasserstoff zu betrachten, in welchem die Wassertoffatome durch Aethylatome vertreten sind. Mit dem gleichen Rechte kann man das Stibäthyl mit dem Ammoniak vergleichen,

ja um so mehr, da in der neuesten Zeit Verbindungen entde
wurden, welche Ammoniak darstellen, in welchem 1 At. Wass
stoff durch 1 At. Methyl, Aethyl, Amyl ersetzt ist. Diese A
logie verschwindet aber durch die Vergleichung der Stibätl
verbindungen mit denen des Ammoniaks, während die me
würdigen Basen von Wurtz, sowie die entsprechenden Ani
basen von Hofmann in ihren Verbindungsverhältnissen mit
Ammoniak übereinkommen. Die Vertretung des Wasserstoffs
Ammoniak durch Anilin spricht sehr zu Gunsten der Ansi
dass manche organische Basen, namentlich diejenigen, wel
nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen,
das Anilin, Toluidin etc., weder Ammoniak noch Amid enthal
sondern ganz gleich dem Ammoniak, eigenthümliche Wass
stoffbasen darstellen, welche sich in ihren Verbindungsverh
nissen wie Ammoniak verhalten *). Ammoniak, Methylamin, Ae
lamin, Amylamin, sowie die entsprechenden Anilinbasen, verbin
sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, den Salzbildern, wenn ni
1 At. Wasserstoff hinzutritt, und diese Verbindungen enthalten
1 At. Basis 1 At. der genannten Elemente. Das Stibäthyl hinge
vereinigt sich direct mit denselben und verhält sich in die
Beziehung, sowie in seiner Einwirkung auf die Wasserstoffsäur
ganz wie ein stark positives Metall; nur verbindet sich das St
äthyl stets mit 2 Atomen der nichtmetallischen Elemente, w
rend z. B. in den entsprechenden Kaliumverbindungen, mit
nen die des Stibäthyls ganz übereinkommen, nur 1 At. d
selben enthalten ist. In dieser Beziehung unterscheidet es
auch von dem Kakodyl, mit dem es sonst sehr übereinkom
denn die Hauptverbindungsreihe des Kakodyls, mit der die
Stibäthyls zu vergleichen ist, enthält auf 1 Atom Kakodyl 1
Sauerstoff, Schwefel etc. Bekanntlich betrachtet Kolbe das
kodyl als eine Verbindung von 2 At. Methyl auf 1 At. Arse
eine Ansicht, deren Richtigkeit wohl kaum bezweifelt wei
kann. Nach Kolbe ist das Kakodyl ein Radikal, in welc
2 Atome Methyl mit 1 Atom Arsenik gepaart sind und er fi
hierin eine wesentliche Stütze für seine Theorie über die
sammensetzung der zur Dyhenylreihe gehörenden organis

*) Chemie der organischen Verbindungen. II. S. 1834.

ren; so ist z. B. nach Kolbe das Acetyl ein Radikal, wel-
s aus 1 At. Methyl gepaart mit 2 At. Kohlenstoff besteht. Das
bindungsvermögen des Kakodyls bedingt nach dieser Ansicht
Arsenik; das Arsenik vereinigt sich mit Sauerstoff, Schwe-
Chlor etc., und in sämmtliche Verbindungen geht das ge-
te Methyl mit ein. Das Kakodyloxyd ist daher $= (C_2H_3)_2$.
, die Kakodylsäure entspricht der Formel $(C_2H_3)_2ArO_3$ und
: analog ist die Essigsäure, Methyl gepaart mit Kleesäure.
r ihre Formel: $(C_2H_3),C_2O_3$. Nach dieser Theorie, welche
ı durch andere Thatsachen unterstützt wird, spielt das ge-
te Methyl in den genannten Verbindungen eine ganz indif-
nte Rolle. Die Verbindungen des Sibäthyls veranlassen uns,
Theorie von Kolbe folgende gegenüber zu stellen: Das Ka-
yl ist ein Radikal, bestehend aus: MeAr gepaart mit 1 At.
hyl und demnach seine rationelle Formel (MeAr),Me; seine
bindungsfähigkeit bedingt daher das freie Atom Methyl und
t das Arsenik. Das Kakodyloxyd entspricht dem Mangan-
lul und die Kakodylsäure der Mangansäure. Ebenso besteht
Stibäthyl aus 2 Atomen Aethyl, verbunden mit dem Paar-
AeSt; folglich seine Formel $= (AeSt),Ae_2$. Die Ursache, war
das Stibäthyl 2 Atome Sauerstoff, Schwefel etc. aufnimmt,
t in den 2 Atomen freien Aethyls, welche mit AeSt gepaart
l. Treten diese beiden Atome aus, so bleibt der Paarling Ae-
stibyl zurück, welcher nun ebenfalls als Radikal auftritt. In
ı gleichen Verhältniss verschwindet der positive Charakter der
bindung; das Antimon wird nun das Bestimmende, und dess-
ı verbindet sich das Aethylstibyl mit 5 At. Sauerstoff, Schwe-
etc. Sollte es gelingen, das Stibäthyl noch höher zu oxydi-
so würde ohne Zweifel eine 2basische Säure entstehen. Es
ärt sich nach dieser Theorie das gleiche und abweichende
ıältniss zwischen Kakodyl und Stibäthyl sehr einfach und na-
emäss. Bis jetzt hat Frankland nicht angegeben, ob die
ihm isolirten Radikale: Methyl, Aethyl, Amyl, die gleichen
bindungen geben, welche als Methyl-, Aethyl- und Amylver-
ungen bekannt sind; es geht jedoch aus seinen Angaben
or, dass ihr Verbindungsvermögen mit dem des Methyls im
odyl und des Aethyls im Stibäthyl nicht vergleichbar ist, in-
sie sich indifferent zu verhalten scheinen. Diese Verschie-
ıeit kann jedoch *nicht* überraschen. Im isolirten Zustande

verhalten sich die genannten Radikale wie viele Elementarstoffe, welche sich nur mit andern Körpern vereinigen, wenn sie im Momente ihres Freiwerdens aus bestehenden Verbindungen, in welchem Zustande sie noch nicht ihre physikalischen Eigenschaften angenommen haben, mit denselben in Berührung kommen. Im Kakodyl und im Stibäthyl befinden sich Methyl und Aethyl in demselben Zustande, wie die Elemente im Momente ihrer Ausscheidung, und daher das grosse Verbindungsvermögen.

Es entsteht nun die Frage: lässt sich die Ansicht, welche wir über die Zusammensetzung des Kakodyls und Stibäthyls ausgesprochen haben, auch auf die Radikale übertragen, welche der Ameisensäure, Essigsäure, überhaupt den Dyhenylsäuren zu Grunde liegen, d. h. lässt sich z. B. das Acetyl als ein Radikal betrachten, welches aus 2 At. Kohlenstoff gepaart mit 1 At. Methyl = C_2, C_2H_3 besteht, oder soll man in demselben mit Kolbe das Methyl als Paarling annehmen? *)

*) Die Existenz von Verbindungen, in welchen Methyl, Aethyl und Amyl als Paarlinge auftreten, ist kaum in Zweifel zu ziehen. Hierher gehören: die Methylunterschwefelsäure, Aethylunterschwefelsäure (Sulfäthylschwefelsäure) etc. Für diese Verbindungen hat Kolbe die Formeln: $(C_2H_3), S_2O_5, (C_4H_5), S_2O_5$ gegeben, ebenso gut passen auch die Formeln: $(C_2H_3, SO_2)SO_3$ und $(C_4H_5, SO_2)SO_3$ entsprechend der Benzidschwefelsäure: $(C_{12}H_5, SO_2)SO_3$ und Naphtalinschwefelsäure: $(C_{20}H_7, SO_2), SO_3$, und um so mehr, da die Paarlinge: $C_{12}H_5, SO_2$ und $C_{20}H_7, SO_2$ für sich bekannt sind. Ich benutze diese Veranlassung um die Resultate einiger Analysen mitzutheilen, welche eine neue Untersuchung des sulfäthylschwefelsauren Baryt geliefert hat. Es wurden hierzu ausgezeichnet schöne Krystalle dieses Salzes angewandt.

0,623 Grm. krystallisirtes, lufttrockenes Salz gaben:

0,388 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,90% Baryt;

0,899 Grm. desselben Salzes gaben:

0,558 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,79% Baryt.

0,7035 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben.

0,464 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,38% Baryt.

1,006 Grm. desselben Salzes, bei 160° ausgetrocknet, gaben:

0,664 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,34% Baryt.

Die Formel $BaO, C_4H_5S_2O_5 + HO$ verlangt 41,06% Baryt.

„ „ $BaO, C_4H_5S_2O_5$ verlangt 43,20% Baryt.

„ „ $BaO, C_4H_5S_2O_6$ verlangt 41,36% Baryt.

Die Sulfäthylschwefelsäure besteht daher aus C_4H_5, S_2O_5. Der Name *Sulfäthylschwefelsäure* kann aber doch beibehalten werden.

Löwig.

Wir glauben, dass weder für die eine, noch für die andere Ansicht hinreichende Gründe vorliegen, und halten es noch immer für am wahrscheinlichsten, dass das Acetyl = C_4H_3 ist, ebenso wie das Aethyl = C_4H_5, und dass erst durch elektrolytische oder andere Einwirkung eine Spaltung in C_2 und C_2H_3 erfolge. Nach Kolbe ist die Essigsäure Methylkleesäure; destillirt man essigsaures Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man die gleiche Verbindung wie durch Einwirkung von Cyan auf Methyl. Ist dieser Körper Cyanmethyl, wie man allgemein angenommen hat, so erklärt sich die Bildung desselben aus essigsaurem Ammoniak sehr einfach: Kleesäure und Ammoniak bilden Wasser und Cyan, welches letztere sich mit dem gepaarten Methyl vereinigt, und gerade auf die Bildung von Cyanmethyl aus essigsaurem Ammoniak stützt wesentlich Kolbe seine Theorie. Aber dieser Körper lässt sich auch als eine Verbindung von Stickstoff mit Acetyl betrachten, und es lassen sich für diese Ansicht wenigstens ebenso viel Gründe geltend machen, als für die Formel MeCy. Zunächst die vollständige Indifferenz auf den lebenden Organismus; ein Körper, welcher gewissermassen Blausäure darstellt; nämlich Blausäure, in welcher H durch Methyl vertreten, würde sicher giftige Eigenschaften zeigen. Dann spricht für die Bildung von Stickstoffacetyl das grosse Umsetzungsbestreben des Cyans; ferner die Bildung von ameisensaurem Ammoniak aus wässriger Blausäure, wenigstens kann dieselbe ebenso zu Gunsten der einen Ansicht geltend gemacht werden, wie die Bildung von Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak für die andere. Auch sprechen die wenigen Versuche, welche oben mit dem Cyanstibäthyl angegeben sind, sehr zu Gunsten einer Umsetzung. Vielleicht sind auch folgende Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt, geeignet, etwas zur Entscheidung dieser Frage beizutragen.

Erhitzt man bei gelinder Wärme ein inniges Gemenge von 2 Theilen vollkommen entwässertem Bleizucker mit 1 Theil ebenfalls ausgetrocknetèm sogenanntem Pariserblau in einer Retorte, so beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung: es entweicht ein Gemenge von circa 2 Vol. Kohlensäuregas auf 1 Vol. Kohlenoxydgas, während sich gleichzeitig in der Vorlage eine farblose ätherische Flüssigkeit ansammelt. Wird das flüssige Destillat, welches bei mässiger Wärme übergeht, entfernt, und dann nach

und nach die Hitze bis zum Glühen der Retorde gesteigert, so geht ein gelbgefährtes öliges Produkt über; zugleich entweicht, besonders gegen das Ende der Operation, eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak. Als Rückstand bleibt ein pulverförmiges Gemenge, welches äusserst pyrophorisch ist und mehre Tage lang Ammoniak in grosser Menge entwickelt, wenn feuchte Luft sparsam mit demselben in Berührung kommt. Das erwähnte flüssige Destillat, welches im Anfange überdestillirt, ist farblos und besitzt einen nicht unangenehmen, schwach ammoniakalischen Geruch, schmeckt süsslich und mischt sich mit Wasser, Aether und Weingeist in allen Verhältnissen. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch Chlorcalcium oder Kalilauge wieder vollständig ausgeschieden. Das Destillat wurde zur Entfernung des Ammoniaks mit etwas Phosphorsäure geschüttelt, hierauf über Quecksilberoxyd rektificirt und zuletzt durch Chlorcalcium entwässert. So gereinigt ist das Produkt vollkommen farblos, sehr dünnflüssig, von angenehmem ätherischem Geruch und brennend süsslichem Geschmack. Es brennt mit hellleuchtender Flamme und besitzt ein spec. Gewicht von 0,790 bei 15°. Wird es im Wasserbad erhitzt, so fängt es bei 68° zu kochen an: der Siedepunkt steigt jedoch rasch auf 71°, bleibt dann einige Zeit stationär, erhöht sich aber bald bis auf 80°, bei welcher Temperatur der grösste Theil übergeht: die letzten Portionen destilliren jedoch erst bei 83°.

Die Analysen des bei 71° übergegangenen Destillats gaben folgende Resultate:

1. 0,298 Gramm Substanz gaben:
   0,660 Gr. Kohlensäure = 60,44 % Kohlenstoff,
   0,256 „ Wasser = 9,56 % Wasserstoff.
2. 0,486 Gramm Substanz gaben:
   1,072 Gr. Kohlensäure = 60,17 % Kohlenstoff,
   0,428 „ Wasser = 9,79 % Wasserstoff.
3. 0,267 Gramm Substanz mit Kalikalk verbrannt gaben:
   0,0393 Gr. Stickstoff = 14,72 % Stickstoff.
4. 0,350 Gramm Substanz gaben:
   0,0459 Gr. Stickstoff = 13,11 % Stickstoff.

Diese Resultate lassen sich auf die Formel $NC_{10}H_9O_2$ zurückführen:

				Gefunden.	
10 At.	Kohlenstoff	60	60,60	60,40	60,17
9 „	Wasserstoff	9	9,10	9,56	9,79
1 „	Stickstoff	14	14,14	14,72	13,11
2 „	Sauerstoff	16	16,16	15,32	16,73
		99	100,00	100,00	100,00.

Das bei 80° erhaltene Destillat gab folgende Resultate:

1. 0,468 Gramm Substanz gaben:
   1,034 Gr. Kohlensäure = 59,83 % Kohlenstoff,
   0,352 „ Wasser = 8,37 % Wasserstoff.
2. 0,570 Gramm Substanz gaben:
   0,250 Gr. Kohlensäure = 59,83 % Kohlenstoff,
   0,448 „ Wasser = 8,74 % Wasserstoff.
3. 0,482 Gramm Substanz gaben:
   0,120 Gr. Stickstoff = 20,58 % Stickstoff.

Diese Resultate passen auf folgende Formel:

7 At.	Kohlenstoff	42	60,00	59,83	60,26
6 „	Wasserstoff	6	8,57	8,74	8,37
1 „	Stickstoff	14	20,00	20,58	
1 „	Sauerstoff	8	11,43	10,58	
		70	100,00	100,00.	

Eine Analyse des bei 77° übergegangenen Destillates ab:

C 60,23 %, H 8,92 %, N 18,42 %.

Von der bei 83° übergegangenen Flüssigkeit erhielten wir 1 wenig zur Analyse; es lässt sich jedoch annehmen, dass der ehalt an Stickstoff in demselben noch grösser war.

Die verschiedenen Destillate kommen in ihren chemischen ıd physikalischen Verhältnissen ganz mit einander überein. hüttelt man dieselben mit Kalilauge, so bemerkt man in der ilte keine Einwirkung, beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak reichlicher Menge. Destillirt man den Rückstand, wenn keine nmoniakentwicklung mehr stattfindet, mit überschüssiger Phos-ıorsäure, so geht Essigsäure über, wie wir uns durch die Ana-se des Silbersalzes überzeugten. Löst man etwas Kalium in ısserfreiem Weingeist, so erhält man eine Lösung von wasser-eiem Kali in wasserfreiem Weingeist. Dieselbe wirkt weder in r Kälte noch in der Wärme auf die Substanzen ein, setzt an aber nur wenige Tropfen Wasser hinzu, so entwickelt sich ıgenblicklich Ammoniak. Kalium reagirt mit Heftigkeit auf die ubstanzen unter reichlicher Bildung von Cyankalium. Säuren

veranlassen in der Kälte keine merkliche Zersetzung, kocht man aber die Produkte mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt Essigsäure über, und der Rückstand enthält schwefelsaures Ammoniak.

Die gleichen Reactionen werden auch bei der Zersetzung des Stickstoffacetyl oder des sogenannten Cyanmethyls beobachtet. Nun ist: $CN_{10}H_9O_2 - NC_4H_3 = C_6H_6O_2$ und $NC_7H_6O - NC_4H_3 = C_3H_3O$. Die bei 71° übergegangene Substanz enthält demnach 2 Atome, und die bei 80° übergegangene 1 At. Aceton auf 1 At. Stickstoffacetyl oder Cyanmethyl. Obgleich man vermuthen sollte, das ein Gemenge beider Körper schon unter 70° zu sieden beginnen würde, ein solches auch schwerlich bei der Analyse ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss ergeben hätte, so glauben wir doch an keine chemische Verbindung, weil das specifische Gewicht des Dampfes der bei 80° siedenden Flüssigkeit gegen eine solche spricht.

Wir erhielten folgende Resultate:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten .	0,092 Gramm.
Inhalt des Ballons	256 C. C. M.
Luftrückstand	0
Temperatur der Luft	23°
Temperatur des Dampfes	100°
Barometerstand , ...	735 M.M.
Spec. Gewicht des Dampfes . . .	1,60.

		Spec. Gew.
7 Maass	Kohlengas	5,8520
12 ,,	Wasserstoffgas	0,8316
2 ,,	Stickstoffgas	1,9412
1 ,,	Sauerstoffgas	1,1093
6 Maass Gas		9,7341 folgl. 1 M. 1,622.

oder:

	Ms.	Spc. Gw.			Ms.	Spc. Gw.
C_4H_3	2	3,7598	und	C_3H_3	2	2,9238
N	2	1,9412		O	1	1,1093
C_4H_3N	4	5,7010		C_3H_3O	2	4,0331.

Eine chemische Verbindung würde, allen Thatsachen gemäss nur 4 Maass Dampf gegeben haben. Uebrigens mag sich die Sache verhalten wie sie wolle, für die vorliegende Frage ist es ganz gleichgültig, ob man eine chemische Verbindung oder ein

losses Gemenge annimmt. Die Frage ist nämlich: kann sich bei der genannten Zersetzung Cyanmethyl bilden? Dass das Berlinerblau in einer hohen Temperatur zersetzt wird ohne Entwicklung von Cyan, das dasselbe dagegen als reducirender Körper wirkt, wenn es mit Metalloxyden geglüht wird, ist bekannt. Die Bildung von Cyanmethyl würde voraussetzen, dass der durch Zersetzung des Berlinerblau's ausgeschiedene Stickstoff sich mit den 2 At. Kohlenstoff, mit welchen das Methyl in der Essigsäure gepaart ist, zu Cyan vereinige, während der Kohlenstoff des Cyans reducirend wirke, dass demnach in demselben Momente wieder Cyan gebildet würde, in welchem es zersetzt wird. Oder es müsste angenommen werden, dass der gepaarte Kohlenstoff in der Essigsäure reducirend wirke; eine Annahme, welche aber unstatthaft ist, weil durch Erhitzen des Berlinerblaus kein Cyan frei wird. Dagegen erklärt sich der Vorgang sehr einfach, wenn das Produckt Stickstoffacetyl ist, der Kohlenstoff des Cyans reducirt das essigsaure Bleioxyd, es wird Acetyl frei, welches sich im Momente seiner Ausscheidung mit dem Stickstoff des Cyans verbindet.

$$PbO,C_4H_3O_3 + NC_2 = 2CO_2 + C_4H_3N.$$

Allerdings widerlegt die Bildung von Stickstoffacetyl nicht die von Kolbe aufgestellte Theorie. Bezeichnet man nämlich Acetyl mit $(C_2H_3)C_2$, so vereinigt sich dasselbe als Ganzes mit Stickstoff; die Formel der Verbindung is dann $N + (C_2H_3)C_2$ und nicht C_2H_3,Cy. Wir glauben jedoch, dass es den Thatsachen immer noch am besten entspricht, das Acetyl als eine unmittelbare Verbindung von C_4H_3 zu betrachten. Uebrigens ist es nicht unsre Absicht, Kolbe's Theorie zu wiederlegen; wir wollten nur die Gründe entwickeln, die uns bestimmen, den Körper als Stickstoffacetyl und nicht als Cyanmethyl zu betrachten. Ist aber der Körper wirklich Stickstoffacetyl, so bleibt natürlich die ganze Gruppe der Nitryle unangefochten.

Zum Schlusse bemerken wir noch, das wir auch eine Verbindung von Wismuth mit Aethyl dargestellt haben; man erhält sie sehr leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium. Auch der Phosphor giebt ganz analoge Verbindungen.

Zürich, im Juni 1850

XLXI.

Ueber die Methoden der Blutanalyse.

Von

Prof. Dr. *E. von Gorup-Besanez.*

Das Blut, als die vorzüglichste thierische Ernährungsflüssigkeit hat von jeher in der Physiologie und Pathologie eine grosse Rolle gespielt. Die Physiologen sahen darin die Mutterflüssigkeit, aus welcher sich die Organe und die verschiedenen Se- und Exkrete herausbilden, indem sie sich diese Vorgänge mehr oder minder physikalisch-chemisch oder dynamisch-vital dachten, die Pathologen verlegten in selbes den Sitz einer Reihe von Krankheiten und schufen die Dyscrasien, über deren Begriffsbestimmung gleichwohl Uebereinstimmung nicht erzielt werden konnte. Es kann uns nach dem Angedeuteten nicht Wunder nehmen, dass auch die Chemie sich mit einer gewissen Vorliebe dem Blute zuwendete, und wir hier auch die Zahl der zur Analyse des Blutes vorgeschlagenen Methoden nicht gering finden. Von Berzelius rührt unseres Wissens die erste Methode her, ihm folgten in rascher Folge Lecanu, Denis, Simon, Prevost und Dumas, Andral und Gavarret, Becquerel und Rodier, Zimmermann, Scherer, Figuier und Höfle.

Diese Methoden haben nun successive meist praktische Anwendung gefunden, und zu mehr oder minder ausgedehnten Untersuchungen gedient, deren Resultate sich die Physiologie oder Pathologie assimilirte. Wir erinnern nur an die Arbeiten Simon's, Andral und Gavarret's, Becquerel und Rodier's und die neuesten deutschen Forschungen. Je kümmerlicher sich nun im Ganzen der wirkliche positive Gewinn mehr und mehr gestaltete, den Pathologie und Physiologie aus diesen Untersuchungen bis nun ziehen konnten, desto eifriger strebte eine zum Theil berechtigte zum Theil unberechtigte Kritik, auch die wenigen noch übrigbleibenden Errungenschaften in Frage zu stellen, indem sie mit mehr oder weniger Geschick darauf hinwies, wie die analytischen Methoden von gewissen unrichtigen Standpunkten ausgingen, mit gewissen Fehlerquellen behaftet, und wie die Resultate der nach verschiedenen Methoden angestellten Beobachtungen daher nicht wohl vergleichbar wären.

Obgleich ich weit davon entfernt bin, im gegenwärtigen ugenblicke, wo wir über den Vorgang der Ernährung, der Geebsmetamorphose und die dabei thätigen Faktoren noch so enig Thatsächliches wissen, von Blutanalysen, und mögen sie ch in die vielen Hunderte belaufen, einen grossen Gewinn für e Medicin zu erwarten, so gehöre ich doch auch wieder nicht ı jenen, die derartige Untersuchungen für nutzlos halten, weil e, wie Scherer so treffend sagt, daraus nicht die einzelnen estandtheile ihres Receptes lesen können. Vielmehr hat sich i mir seit langer Zeit die Ueberzeugung festgestellt, dass es ohe Zeit sei, dese Methode durch vergleichend-analytische Unrsuchungen einer Controle zu unterwerfen, und dadurch ihre lative Genauigkeit und Vergleichbarkeit zu ermitteln, sei es ich nur, um dem ewigen theoretischen Hin- und Widerreden n Ziel zu setzen. In diesem Sinne habe ich bereits vor zwei ihren einen meiner Schüler: einen talentvollen jungen Chemier, Herrn Hinterberger aus Wien, veranlasst, derartige vereichend-analytische Untersuchungen anzustellen, welche derlbe auch seither veröffentlicht hat*).

Aus diesen Untersuchungen, obgleich sie wenig zahlreich aren, ergaben sich demungeachtet schon einige bestimmte Anltepunkte. Es stellten sich dadurch die Unterschiede in Beg auf die durch die Scherer'sche und Becquerel-Reier'sche Methode gelieferten Resultate als nicht sehr erheblich, ıd so constant heraus, dass man hoffen durfte, sie bis auf nen gewissen Punkt in Rechnung bringen zu können. Als die ıverlässigste Methode erschien nach diesen Untersuchungen ie von Scherer, natürlich aber nur bei sorgfältiger Ausbrung.

In Bezug auf die Einzelbestimmungen ergab sich Folgendes:

Die Menge des Faserstoffs erhält man geringer, wenn er ırch Schlagen des Bluts bestimmt wird, als wenn man ihn ırch Auspressen des Blutkuchens nach Scherer bestimmt, ›ch ist die Differenz gering. Das durch Schlagen defibrinirte lut hinterlässt beim Trocknen mehr Rückstand, als das durch Aus-

---

*) Hinterberger: Vergleichende Untersuchungen über einige lethoden der Blutanalyse. Archiv für physiolog. Heilkunde VIII, u. 7. 1849.

...es Blutkuchens gewonnene; ersteres besitzt dem ent-
...end auch ein höheres specifisches Gewicht. Nach Sche-
..., Methode erhält man das Gewicht der Blutkörperchen nie-
...ger, wie nach der Methode von Becquerel und Rodier,
...m Höchsten jedoch fallen sie nach Höfle oder besser nach
Figuier aus, wenn man, wie es vorgeschrieben wird, nur ein
paar Mal mit Glaubersalzlösung nachwäscht. Es scheint, dass der Grund, warum man nach Scherer die *Blutkörperchen* niedriger erhält, darin liegt, dass man durch das Auspressen des Blutkuchens ein an Blutkörperchen ärmeres defibrinirtes Blut erhält, indem ein Theil derselben in den Maschen des Faserstoffs zurückgehalten wird, was zwar beim Schlagen des Blutes auch stattfindet, jedoch nicht in dem Grade; damit steht auch der höhere Wassergehalt und das niedrigere specifische Gewicht des auf erstere Art gewonnenen Blutes im Zusammenhange. Dass die Ziffer für das *Eiweiss* des Serums sowohl als des Blutes selbst nach Bequerel-Rodier höher ausfällt, als nach Scherer, scheint darin begründet zu sein, dass man den Serumrückstand durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether nur schwer vollständig von Extraktivstoffen, Fetten und Salzen befreien kann, dagegen ist die Bestimmung des Eiweisses nach Scherer sehr exakt. Nach Figuier-Höfle erhält man das Eiweiss *viel* zu niedrig, und zwar um noch mehr zu niedrig, als man die Blutkörperchen zu hoch erhält. Auch die Bestimmung der Extraktivstoffe geschieht nach Scherer's Methode am Genauesten, wie denn überhaupt die letztgenannte Methode den grossen Vorzug besitzt, dass alle Bestimmungen *direkt* durch Wägung geschehen, wodurch eine Controle für die respective Genauigkeit der Ausführung gegeben ist. Dass man nach dieser Methode ziemlich genaue Resultate, ja kaum weniger genaue Resultate erhalten kann, wie bei gewissen Bestimmungen anorganischer Verbindungen, zeigen die von Scherer selbst, so wie von Otto angestellten Analysen.

Ich meines Theils glaube, dass es, wo es angeht, nicht unzweckmässig sein dürfte, bei Anwendung der Scherer'schen Methode den Faserstoff durch Schlagen zu bestimmen, und die Bestimmung desselben durch Auspressen des Blutkuchens auf jene Fälle zu beschränken, wo das obige Verfahren durch die *Verhältnisse*, z. B. wegen der Unmöglichkeit, bei der Blutent-

ziehung selbst gegenwärtig zu sein, unthunlich erscheint. Ich habe daher auch in den nachstehenden Untersuchungen diese Modification in Anwendung gezogen, und berufe mich zur Rechtfertigung derselben auf die oben angedeuteten Verhältnisse.

Die nachstehenden Untersuchungen beziehen sich auf die Methoden von Scherer, Bequerel-Rodier, Höfle, und eine Modification der letzteren, die durch die Unbrauchbarkeit der Höfle'schen Methode als solcher in Bezug auf die Bestimmung der Blutkörperchen und des Eiweisses veranlasst, und von mir bereits in einem Nachwort zu Hinterberger's Abhandlung*) vorgeschlagen wurde. Bezüglich der Gründe, die mich bewogen, mich auf die genannten Methoden zu beschränken, muss ich auf Hinterberger's Arbeit hinweisen, wo dieselben ausführlich dargelegt sind. Die folgenden Beobachtungen sollen überhaupt nur als eine Vervollständigung und Erweiterung der Hinterberger'schen angesehen werden, und ich glaube im Hinblick auf jene Abhandlung auch füglich die Schilderung der einzelnen Methoden übergehen zu dürfen, deren Kenntniss ich bei Jenen voraussetzen muss, für welche meine Beobachtungen ein näheres Interesse darbieten. Dagegen erscheint eine Beschreibung der von mir in Anwendung gezogenen Modifikation des Figuier-Dumas-Höfle'schen Verfahrens unabweisbar.

Höfle bestimmt nach dem Vorgange von Figuier und Dumas die Blutkörperchen direkt dadurch, dass er eine gewogene Menge defibrinirten Blutes mit dem 6—8 fachen Volumen einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung vermischt, und nun auf ein Filter bringt. Das Serum läuft klar ab, die Blutkörperchen bleiben auf dem Filter zurück, werden ein paar Mal mit Glaubersalzlösung nachgewaschen, dann auf dem Filter mit lauwarmem Wasser gelöst, und die so erhaltene Lösung durch Kochen coagulirt. Das Coagulum entspricht den Blutkörperchen. Das Eiweiss bestimmt Höfle aus der Flüssigkeit, die durch Filtration des mit Glaubersalzlösung vermischten Blutes erhalten wird, durch Kochen. Die Versuche Hinterberger's lehren, dass man auf diese Weise die Blutkörperchen zu hoch, und das Eiweiss um ein Bedeutendes zu niedrig erhält.

Die von mir vorgeschlagene und bei den nachstehenden

*) A. a. O.

Versuchen in Anwendung gezogene Modifikation besteht einfach darin, dass das Eiweiss in anderer Weise, jedoch auch in dem Blute bestimmt wird. Man nimmt nämlich die Coagulation einer Parthie defibrinirten Blutes nach Scherer vor, und zieht von dem Gewichte des Coagulums = Blutkörperchen + Eiweiss, die aus einer andern Parthie defibrinirten Blutes direkt mittelst Glaubersalzlösung bestimmten Blutkörperchen ab. Die Differenz entspricht natürlich dem Eiweiss, welches aber natürlich dann um so höher erhalten wird, je niedriger die Blutkörperchen ausfallen und umgekehrt. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen sind jedoch auch die von Dumas nachgewiesenen Verhältnisse in Betracht zu ziehen, wornach es, um das Zurückbleiben der Blutkörperchen auf dem Filter zu sichern, nöthig erscheint, ihnen einen continuirlichen Strom atmosphärischer Luft zuzuführen und die abfliessende Glaubersalzlösung in gleichem Masse durch neu zufliessende zu ersetzen.

Die Ausführung dieser Methode wurde in nachstehender Weise vorgenommen:

Das Blut wird unmittelbar aus der Ader in zwei Parthien gerade so aufgefangen, wie bei Becquerel und Rodier. Die erste Parthie schlägt man zur Bestimmung des Faserstoffs, und verwendet das defibrinirte Blut zu den übrigen Einzelbestimmungen. Die zweite Parthie dient zur Analyse des Serums, welche nach Scherer ausgeführt wird; man lässt sie daher gerinnen, und berücksichtigt die physikalischen Charaktere des Serums, Blutkuchens u. s. w. Die Blutkörperchen werden wie folgt bestimmt:

2—3 Grm. des defibrinirten *noch möglichst warmen* Blutes wäge man in ein Cylinderglas ab, welches mindestens das 8fache Flüssigkeitsvolumen zu fassen vermag, und vermische es mit dem sechsfachen Volumen einer kaltgesättigten Glaubersalzlösung. Das so behandelte Blut bringt man nun auf ein entsprechend grosses Filter, welches vorher mit der Glaubersalzlösung angefeuchtet worden, und taucht in die Flüssigkeit auf dem Filter eine Glasröhre mit enger Oeffnung, welche mit ihrem anderen Ende an eine mit atmosphärischer Luft gefüllte mit zwei Hähnen versehene Flasche gepasst wird, in welche man durch einen hohen Blechtrichter beständig Wasser abfliessen lässt. Die Luft wird aus der Flasche verdrängt und gelangt

durch die Glasröhre in das auf dem Filter befindliche Blut. In dem Masse nun, als die Flüssigkeit durch das Filter abläuft, ersetzte man sie durch Glaubersalzlösung, welche man aus einer mit Waschröhre versehenen Waschflasche nachfliessen lässt. Zu dem Ende bringt man die Waschflasche, in welcher sich die Glaubersalzlösung befindet, umgestürzt in den Halter eines Filtrirgestelles dergestalt, dass die enge Spitze der Waschröhre gerade unter das Flüssigkeitsniveau zu stehen kommt. Die Glaubersalzlösung fliesst nun in dem Masse nach, als die Flüssigkeit aus dem Trichter abläuft. Man wäscht so lange mit Glaubersalzlösung nach, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech abgedampft und erhitzt, sich nicht mehr schwärzt (verkohlt), sondern nur einen weissen Salzrückstand hinterlässt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so unterbricht man die Operation, stellt unter das Filter mit den Blutkörperchen eine geräumige Porcellanschale, und übergiesst nun den Filterrückstand mit kleinen Portionen lauwarmen Wassers mittelst einer Spritzflasche so oft, bis er sich vollkommen aufgelöst hat, und das Papier ganz weiss geworden ist. Ist diess geschehen, so erhitzt man die in der Porcellanschale befindliche Lösung zum Kochen, spritze mittelst eines Glasstabes ein oder zwei Tröpfchen Essigsäure zu, und bringe das Coagulum, wenn es sich vollständig abgeschieden hat, auf ein Filter. Man wäscht vollständig aus, bringt das Coagulum noch feucht vom Filter auf ein tarirtes Uhrglas, trocknet im Luftbade bei 110° C. und wägt. — Die übrigen Bestimmungen wurden genau nach Scherer's Methode ausgeführt*).

Zu den unten folgenden Versuchen bemerke ich im Allgemeinen, dass sie mit Menschenblut und Ochsenblut angestellt wurden. Zu den Einzelbestimmungen wurden möglichst annähernde Mengen verwendet, und das Trocknen der Rückstände immer gleichzeitig im Luftbade bei einer stets sich gleichbleibenden Temperatur von 110° C. vorgenommen.

Vergleichende Versuche über die Faserstoffbestimmung habe ich nicht ausgeführt, da die Beobachtungen von Hinterberger herausstellen, dass die Differenzen nicht sehr erheblich sind,

*) Vgl. v. Gorup-Besanez: Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse etc. etc. Nürnberg, J. L. Schrag 1850. S. 246. u. ff.

und andererseits Doppelbestimmungen nach einer und derselben Methode ausgeführt insofern misslich erschienen, als es bekannt ist, wie der Faserstoffgehalt während der Blutentziehung selbst Schwankungen unterliegt, so dass verschiedene Parthien Blutes Unterschiede zeigen, und daher ein zuverlässiges Resultat nicht erwartet werden konnte.

Erste Versuchsreihe.

Einem männlichen etwa 50jährigen kräftigen Individuum wurde eine V. S. von circa 90—100 Grm. gemacht, und das so gewonnene Blut nach der Methode von Scherer, Becquerel und Rodier, Höfle und der oben erwähnten Modifikation der letzteren Methode gleichzeitig analysirt.

68,102 Grm. Blut gaben durch Schlagen 0,133 Faserstoff = 1,95 in 1000.

2,680 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,539 Rückstand = 201,12 in 1000.

3,121 Grm. defibrinirten Blutes gaben nach Scherer 0,543 Coagulum — 173,98 in 1000.

3,383 Grm. defibrinirten Blutes gaben direkt bestimmt 0,3492 Blutkörperchen = 103,23 in 1000.

3,383 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,172 Eiweiss nach Höfle = 50,84 in 1000.

2,224 Grm. Serum gaben 0,210 Rückstand = 94,43 in 1000.

2,224 Grm. Serum gaben 0,161 Eiweiss nach Becquerel-Rodier = 72,40 in 1000.

1,960 Grm. Serum gaben 0,130 Eiweisscoagulum nach Scherer = 66,33 in 1000.

Hieraus berechnen sich folgende Zahlen:

Analyse des Blutes.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.	Höfle.	Modificirt.
Wasser	796,93	796,93	796,93	796,93
Feste Stoffe	203,07	203,07	203,07	203,07
Faserstoff	1,95	1,95	1,95	1,95
Blutkörperchen	115,16	117,82	103,23	103,23
Eiweiss	58,82	63,87	50,84	70,75
Extraktivstoffe u. Salze	27,14	19,43	47,05	27,14
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Analyse des Serums.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.
Wasser	905,57	905,57
Feste Stoffe	94,43	94,43
Eiweiss	66,33	72,40
Extractivstoffe und Salze	28,10	22,03
	1000,00	1000,00.

Die Blutkörperchen sind nach 3 und 4 am Niedrigsten erialten, und zwar um 1,193 pC. niedriger wie nach Scherer, ınd um 1,459 pC. niedriger als nach Becquerel-Rodier. Trotz aller möglichen Vorsicht, und trotz des Zuleitens von Luft ief das Serum ziemlich stark röthlich gefärbt ab. Die höchste Zahl der Blutkörperchen lieferte die Methode von Becquerel-Rodier. Auch das Eiweiss wurde nach Höfle am Niedersten erhalten, obgleich es aus dem Blut-haltigen Serum gewonnen vurde, und zwar um 0,798 pC. niedriger wie nach Scherer, ınd um 1,303 pC. niedriger wie nach Becquerel-Rodier. Die höchste Zahl für das Eiweiss lieferte Nr. 4 aus leicht einusehenden Gründen. Die Berechnung der Extractivstoffe, aus lem Verlust bestimmt, gestaltet sich dem entsprechend. Die Differenzen zwischen 1 und 2 erscheinen im Ganzen nicht sehr bedeutend.

Zweite Versuchsreihe.

Blut von einem jungen etwa 20jährigen kräftigen und geunden Manne. Es wurde etwa die gleiche Menge wie oben ntleert, und wie oben die Analyse nach Scherer, Becquerel-Rodier, Höfle und mit der erwähnten Modification ausefführt. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen wurden auch ier die erwähnten Vorsichtsmassregeln eingehalten, also von öfle's Methode auch in Nr. III nur die Lösung des Filterickstandes und die Bestimmung des Eiweisses beibehalten. ine, so wie es Höfle angiebt, vorgenommene Bestimmung der lutkörperchen bestätigt die Angaben und Resultate Hinterergers.

60,02 Grm. Blut gaben 0,094 Faserstoff = 1,56 in 1000;

4,795 Grm. defibrinirten Blutes gaben 1,030 Rückstand = 214,81 in 1000;

5,178 Grm. defibrinirten Blutes gaben nach Scherer 0,921 Coagulum = 177,86 in 1000;

3,709 Grm. defibrinirten Blutes gaben direct bestim
0,427 Blutkörperchen = 115,12 in 1000;

3,709 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,192 Eiweiss n
Höfle = 51,76 in 1000;

2,148 Grm. Serum gaben 0,206 Rückstand = 95,91
1000;

2,148 Grm. Serum gaben nach Becquerel-Rodier 0,1
Eiweiss = 75,88 in 1000;

3,728 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,276 Eiwei
coagulum = 74,04 in 1000;

Eine Parthie dieses Blutes wurde zu einer Blutkörperch
bestimmung nach der Angabe Höfle's verwendet. Es wu
nämlich nur 2 mal mit Glaubersalzlösung nachgewaschen.

6,190 Grm. defibrinirtes Blut gaben auf diese Weise beh
delt 0,891 Blutkörperchen = 143,94 in 1000,

Aus obigen Daten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Analyse des Blutes.

	Scherer. I.	Becquerel-Rodier. II.	Höfle. III.	Modificirt. IV.
Wasser	783,63	783,63	783,63	783,63
Feste Stoffe	216,37	216,37	216,37	216,37
Faserstoff	1,56	1,56	1,56	1,56
Blutkörperchen	113,54	131,52	115,12	115,12
Eiweiss	64,32	65,91	51,76	62,74
Extractivstoffe und Salze	36,95	17,38	47,93	36,95
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Analyse des Serums.

	Scherer. I.	Becquerel-Rodier. II.
Wasser	904,09	904,09
Feste Stoffe	95,91	95,91
Eiweiss	74,04	75,88
Extractivstoffe und Salze	21,87	20,03
	1000,00	1000,00.

Die Blutkörperchen sind in dieser Versuchsreihe ebenfall
am Höchsten nach Becquerel-Rodier, und zwar um 1,798 p.C
höher wie nach Scherer, und um 1,640 p. C. höher wie nac
Figuier-Dumas. Die Differenzen zwischen I. und III. sin

ehr gering, und betragen nur 0,158 p. C. Die niedrige Zahl der Blutkörperchen nach Scherer mag in diesem Falle zum Theil darin seinen Grund haben, dass die Coagulation zwar gut von Statten ging, das Filtrat aber demungeachtet einen Stich ins Bräunliche zeigte, und wahrscheinlich ein, wenn auch geringer Theil, der Blutkörperchen in dasselbe eingegangen war. Bei der directen Bestimmung der Blutkörperchen lief diesmal das Serum sehr wenig, kaum röthlich gefärbt ab. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen nach Höfle's Angabe wurde die Zahl derselben um 3,04 pC. höher wie nach Scherer, um 1,242 pC. höher wie nach Becquerel-Rodier und um 2,882 pC. höher wie nach dem von mir befolgten Verfahren gefunden. Die Eiweissmengen zeigen in I, II, und IV so grosse Uebereinstimmung, als man sie bei derlei Versuchen nur immer erwarten kann, in III dagegen wurde das Eiweiss um 1,383 pC. niedriger als nach Becquerel-Rodier, und um 1,256 pC. geringer als nach Scherer gefunden. Zwischen I und IV ist die Uebereinstimmung beinahe vollkommen.

Dritte Versuchsreihe.

Demselben Individuum, dessen Blut zur ersten Versuchsreihe gedient hatte, wurde abermals eine V. S. gemacht. (Etwa 14 Tage nach der ersten.) Das so gewonnene Blut diente zur Analyse nach Scherer, Becquerel-Rodier, Höfle und Nr. IV, wurde aber auch zu einigen Doppelbestimmungen benutzt. In Bezug auf letztere, welche sich auf die Blutkörperchenbestimmung nach Figuier-Dumas, die Eiweissbestimmung nach Höfle, und die Eiweissbestimmung nach Scherer beziehen, bemerke ich, dass bei der Zusammenstellung der Resultate die Mittelzahlen derselben zu Grunde gelegt wurden, Diese Doppelbestimmungen werden übrigens auch in der nächsten Versuchsreihe angeführt werden.

60,259 Grm. Blut gaben 0,125 Faserstoff = 2,07 in 1000;

3,796 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,714 Rückstand = 188,09 in 1000;

4,482 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,761 Coagulum nach Scherer = 169,79 in 1000;

a) 3,692 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,363 Blutkörperchen direct bestimmt = 98,32 in 1000;

b) 4,091 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,436 Blutkörperchen direct bestimmt = 106,57 in 1000;

Im Mittel: 102,45 in 1000;

a) 3,692 Grm. defibrinirtes Blut gaben nach Höfle 0,125 Eiweiss = 33,85 in 1000;

b) 4,091 Grm. defibrinirtes Blut gaben nach Höfle 0,182 Eiweiss = 44,48 in 1000;

Im Mittel: 39,16 in 1000;

4,396 Grm. Serum gaben 0,399 Rückstand = 90,76 in 1000;

4,396 Grm. Serum gaben nach Becquerel und Rodier 0,364 Eiweiss = 82,80 in 1000;

a) 4,592 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,363 Eiweisscoagulum = 79,05 in 1000;

b) 3,362 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,252 Eiweisscoagulum = 74,95 in 1000;

Im Mittel: 77,00 in 1000;

Hieraus berechnet sich, wenn wir die Mittelzahlen aus den Doppelbestimmungen zu Grunde legen, folgende Zusammensetzung:

Analyse des Blutes.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.	Höfle.	Modificirt.
Wasser	809,84	809,84	809,84	809,84
Feste Stoffe	190,16	190,16	190,16	190,16
Faserstoff	2,07	2,07	2,07	2,07
Blutkörperchen	101,04	107,05	102,45	102,45
Eiweiss	68,75	73,93	39,16	67,34
Extractivstoffe und Salze	18,29	7,11	46,48	18,30
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Analyse des Serums.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.
Wasser	909,24	909,24
Feste Stoffe	90,76	90,76
Eiweiss	77,00	82,80
Extractivstoffe und Salze	13,76	7,96
	1000,00	1000,00

Auch in der dritten Versuchsreihe erhalten wir also die Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier am Höchsten, jedoch ist die Differenz sehr gering, sie beträgt zwischen Scherer und

ːcquerel-Rodier 0,601 pC. und zwischen Figuier-Duas und B. R. 0,46 pC. In I und III und IV ist die Ueberıstimmung in der Zahl der Blutkörperchen so gross, als man ıe solche nur in der anorganischen Analyse selbst erwarten onte. Die Differenz: 0,14 pC. fällt innerhalb der Fehlergrenı selbst der exactesten Methode. Die Zahl 102,45 ist aber ː Mittel aus zwei Bestimmungen, von welchen die erste 98,32, l die zweite 106,57 ergab. Hierzu ist zu bemerken, dass n entsprechend in a das Serum auch viel mehr gefärbt abıs, als in b, wo es kaum einen Stich ins Röthlich-gelbe zeigte. den Zahlen für das Eiweiss finden wir in I und IV sehr grosse)ereinstimmung, in II einen kleinen Ueberschuss, der in Beıung auf I 0,518 pC. und in Beziehung auf IV 0,659 pC. be;t, In III dagegen ist das Eiweiss nahezu um das *Doppelte niedrig erhalten,* ohne dass der geringste Fehler oder Verbei der Ausführung stattgefunden hätte. Die Folgerungen ːben sich von selbst, und sollen später noch ausführlicher ührt werden.

Vierte Versuchsreihe.

Um über die relative Genauigkeit der Methode der *Einzelimmungen* ein Urtheil zu gewinnen, erschien es unerlässlich, elbe in der Art zu prüfen, dass man eine und dieselbe Bemung gleichzeitig doppelt ausführte. Bei richtiger Ausfüh; und Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmassregeln mussdann die Differenzen und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der erlässigkeit der einschlägigen Methode darbieten. Die unten enden Doppelbestimmungen wurden theils mit Ochsen-, theils Menschenblut ausgeführt.

Doppelbestimmungen.

I. Feste Stoffe des Blutes.

1) 1,921 Grm. defibrinirtes Ochsenblut gaben bei 110° im ıftbade getrocknet 0,338 Grm. Rückstand = 175,95 in 1000

2) 2,762 Grm. desselben defibrinirten Ochsenblutes gaben i 110° im Luftbade getrocknet 0,479 Grm. Rückstand = 173,42 1000;

II. Feste Stoffe des Serums.

1) 2,496 Grm. Serum gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,207 Rückstand = 82,93 in 1000;

2) 2,336 Grm. Serum desselben Ochsenblutes gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,193 Rückstand = 82,62 in 1000*);

III. Coagulation des Blutes nach Scherer (Blutkörperchenbestimmung).

1) 4,630 Grm. defibrinirten Ochsenblutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,717 = 154,86 in 1000;

2) 3,601 Grm. desselben Blutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,549 = 152,45 in 1000;

IV. Bestimmung des Eiweisses nach Scherer.

1) 4,592 Serum von Menschenblut (vgl. oben) gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,363 = 79,05 in 1000;

2) 3,362 Serum desselben Blutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,252 = 74,95 in 1000;

V. Bestimmung des Eiweisses nach Becquerel und Rodier.

1) 5,913 Grm. Serum von Ochsenblut gaben einen Rückstand, welcher nach der vollständigen Extraction mit Wasser und ätherhaltigem Alkohol wog: 0,289 = 48,87 in 1000;

2) 4,341 Grm. Serum desselben Blutes gaben einen Rückstand, der nach der vollständigen Extraction mit Wasser und ätherhaltigem Alkohol wog: 0,212 = 48,83 in 1000;

VI. Bestimmung des Eiweisses nach Höfle.

1) 3,692 Grm. defibrinirtes Menschenblut (vgl. oben) gaben nach Höfle 0,125 Eiweiss = 33,85 in 1000;

2) 4,091 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise behandelt 0,182 Eiweiss = 44,48 in 1000;

---

*) Eine zweite Doppelbestimmung zum Behuf der Bestimmung des *Eiweisses* nach B. und R. ausgeführt gab die Zahlen 63,93 und 63,57.

II. Bestimmung der Blutkörperchen nach Figuier-Dumas.

1) 3,692 Grm. defibrinirtes Menschenblut (vgl. oben) gaben ıch Figuier-Dumas bei der directen Bestimmung der lutkörperchen 0,363 Coagulum = 98,32 in 1000;

2) 4,091 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise handelt ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,436 = 106,57 in 1000;

II. Bestimmung der Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier (indirekt).

Aus den durch die Doppelbestimmungen sub I und II geferten Zahlen berechnet sich für die Blutkörperchen in

1) 101,45 in 1000.

2) 98,98 in 1000.

. Bestimmung der Extractivstoffe nach Scherer (durch direkte Wägung).

1) 4, 630 Grm. Ochsenblut gaben nach Scherer coagu-, nach Trennung des Coagulums durch das Filter ein Filtrat, lches abgedampft, einen Rückstand hinterliess, welcher wog)49 = 10,58.

2) 3,601 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise ıen Rückstand 0,038 wiegend = 10,55.

Bestimmung der Extractivstoffe des Serums nach Becquerel-Rodier.

1) 5,913 Grm. Serum gaben abgedampft einen Rückstand, r, mit Wasser vollkommen extrahirt, wog 0,078 = 13,20 in 00.

2) 4,341 Grm. Serum gaben abgedampft einen Rückstand, r, mit Wasser vollkommen extrahirt, wog 0,067 = 15,43 in 00.

XI. Bestimmung des Fettes (aus dem Serum).

1) 5,913 Grm. Serum (vgl. oben) gaben abgedampft und it ätherhaltigem kochendem Weingeist extrahirt, an diesen ab:)11 Fett = 1,86 in 1000.

2) 4,341 Grm. desselben Serums (von Menschenblut) gaben gleicher Weise behandelt Fett: 0,007 = 1,62 in 1000.

Stellen wir nun die Doppelbestimmungen mit Berücksichtigung der Differenzen übersichtlich zusammen:

I Feste Stoffe des Blutes: 1) 175,95
2) 173,42
Differenz 2,53.

II. Des Serums: 1) 82,93
2) 82,62
Differenz 0,31.

III. Blutcoagulum nach Scherer: 1) 154,86
2) 152,45
Differenz 2,41.

IV. Serumcoagulum nach Scherer: 1) 79,05
2) 74,95
Differenz 4,10.

V. Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier: 1) 101,45
2) 98,98
Differenz 2,47.

VI. Blutkörperchen nach Figuier-Dumas: 1) 98,32
2) 106,57
Differenz 8,25.

VII. Eiweiss nach Becquerel-Rodier: 1) 48,87
2) 48,83
Differenz 0,04.

VIII. Eiweiss nach Höfle: 1) 33,85
2) 44,83
Differenz 10,98.

IX. Extractivstoffe nach Scherer (durch Wägung): 1) 10,58
2) 10,55
Differenz 0,03.

X. Extractivstoffe nach Becquerel-Rodier: 1) 13,20
2) 15,43
Differenz 2,23.

XI. Fette: 1) 1,86
2) 1,62
Differenz 0,24.

Gehen wir nun an die Verwerthung der in obigen Zeile niedergelegten Beobachtungen, so finden wir darin zunäch eine Bestätigung der von Hinterberger erlangten Resulta in fast allen Punkten. Wird das Blut durch Schlagen vom F serstoff befreit, und das so defibrinirte Blut zu den Einzelb stimmungen verwendet, so ist damit die Ursache eines Verlu tes an Blutkörperchen beseitigt, und es stellt sich dann d

ıerer'sche Methode als die bei Weitem vorzüglichste und
ɜrlässigste in der Ausführung heraus. Dass dieselbe schon
ıalb den Vorzug vor anderen verdient, weil alle Bestandtheile
ch Wägung bestimmt werden, und man dadurch eine Con-
e erhält, ist bereits oben erwähnt. Die Differenzen erheben
ı in den obigen Doppelbestimmungen nicht zu einem halben
cent, gewiss eine Genauigkeit, wie man sie bei derlei Un-
uchungen kaum erwarten durfte. Was die einzelnen Opera-
en bei dieser Methode anbelangt, so erfordert ihre Ausfüh-
g allerdings chemische Fertigkeit, und namentlich auch Ge-
l. So nimmt das Blutcoagulum, tagelang getrocknet, immer
h an Gewicht ab, und setzt die Geduld wirklich auf eine
e Probe. Nächst dem Blutcoagulum ist der Blutrückstand
Schwierigsten zu trocknen, leichter das Eiweisscoagulum und
Serumrückstand.

Die Methode von Becquerel und Rodier gibt, was die
erlässigkeit der einzelnen Bestimmungen für sich anbelangt,
r gute Resultate, wie ein Blick auf die oben mitgetheilten
pelbestimmungen lehrt, die noch geringere Differenzen er-
ɜn wie die Bestimmungen nach Scherer. Es erklärt sich
s leicht, wenn man bedenkt, dass die Operationen bei
ıerer mannigfaltiger sind, und in demselben Masse die Feh-
uellen zunehmen, während, wenn man sich bei der Ausfüh-
g der Methode von Becquerel und Rodier auf die Be-
ımung des Wassers, der festen Stoffe, des Faserstoffs, der
körperchen und der Serumstoffe beschränkt, wenn man mit
ern Worten den Serumrückstand nicht weiter in seine Be-
ıdtheile zerlegt, die gedachte Methode zu den einfachsten ge-
t; denn ihre Ausführung besteht mit Ausnahme der Bestim-
ıg des Faserstoffs nur in zwei Operationen: Abdampfen und
gen. Die Trennung der Serumstoffe ist aber nicht ganz
ht, und setzt eine gewisse Uebung in chemischen Operationen
ıus. Ganz besondere Vorsicht erheischt das Pulvern des Se-
ırückstandes, da durch Stäuben etc. dabei leicht ein Verlust
tfindet. Ein solcher Verlust ist um so sorgfältiger zu ver-
den, da man mit kleinen Mengen arbeiten muss, und dabei
scheinbar sehr unbedeutender Verlust bei der Berechnung
eutende Differenzen bedingt. Die Bestimmung der Blutkör-
chen ist indirekt und gründet sich auf die Voraussetzung,

dass alles Wasser des Blutes dem Serum angehöre. Diese
nahme ist theoretisch entschieden unrichtig, allein auf das
sultat der Analyse übt sie keineswegs den entscheidenden
fluss aus, den man vorausgesetzt hat.

Die Methode von Höfle ist so, wie sie vorgeschlagen w
unbrauchbar. Man erhält die Blutkörperchen dabei zu
und zwar ohne auch nur ungefähr abschätzen zu können,
hoch dieser Ueberschuss anzuschlagen ist. Das Eiweiss
viel zu niedrig aus, und dieser Verlust kann an die Hälfte
tragen. Wäscht man mit Glaubersalzlösung die Blutkörpe
aus, so geht häufig ein Theil der Blutkörperchen in das F
über, und das Eiweiss fällt dann höher aus, wie aber r
Versuche lehren, beträgt dann die Summe der Blutkörpe
und des Eiweisses doch immer nicht so viel als Eiweiss
Blutkörperchen nach Scherer. Die direkte Bestimmung
Blutkörperchen nach Figuier-Dumas ist überhaupt jene
in der Ausführung die meisten Schwierigkeiten darbietet.
muss mit geringen Mengen Blut arbeiten, da bei grösseren (
titäten das Auswaschen mit Glaubersalzlösung nicht so
von Statten geht, als nothwendig ist, soll die Zersetzung
Blutkörperchen verhütet werden; das Blut muss noch mög
warm in Behandlung genommen werden, geschieht diess
so läuft das Serum sehr *stark roth* durch, und die Bestim
verunglückt; das Zuleiten von Luft setzt einen, wenn auch
zu construirenden Apparat voraus, und dem ungeachtet
zuweilen, ohne dass man einen Grund ausfindig machen k
die Blutkörperchen durchs Filter, während anderseits die
stimmung manchmal auch ohne Zuleiten von Luft ganz gu
lingt. Sicherheit bietet daher diese Bestimmung keineswegs
wie sich aus den oben mitgetheilten Doppelbestimmungen
und ihrer Differenz am Besten ergibt. Wäscht man vollst
aus, so erhält man die Blutkörperchen meist niedriger, wie
den andern Methoden, da man aber nach der von mir v
schlagenen Modifikation der Figuier'schen Methode das Ei
erhält, indem man die direkt gefundenen Blutkörperchen
Eiweiss + Blutkörperchen abzieht, so wird natürlich das Ei
um ebenso viel zu hoch ausfallen, als man die Blutkörpe
zu niedrig erhält und umgekehrt.

Die direkte Bestimmung der Blutkörperchen ist daher

g zuverlässig, und so lange sie nicht mehr Sicherheit darbie-
t, werden auch Analysen, die nach dieser Methode ausgeführt
nd, viel vorsichtiger aufgenommen werden müssen, wie Ana-
sen nach Scherer oder Bequerel-Rodier, welche gleich-
ässige Resultate zulassen.

Was die Vergleichbarkeit der nach diesen verschiedenen
lethoden angestellten Analysen anbetrifft, so sind die Differen-
en zwischen Scherer und Becquerel-Rodier bei sorg-
ltiger Ausführung nicht sehr bedeutend. Ist die Ausführung
iner Analyse nach der von mir vorgeschlagenen Modifikation
ber geglückt, so ist die Uebereinstimmung zwischen ihr und
cherer's Methode noch vollständiger. Die Blutkörperchen
rhält man nach Bequerel-Rodier am Höchsten, und es
ann dieser Ueberschuss an 2 p. C. betragen. Das Eiweiss er-
ält man nach Bequerel-Rodier ebenfalls meist um ein
eringes höher, jedoch wird dadurch die Vergleichbarkeit wenig
estört.

Ueber die Verhältnisse bei der Blutkörperchenbestimmung
ach Figuier-Dumas ist bereits genügend gesprochen.

Möchten die vorstehenden Beobachtungen dazu dienen, der
eurtheilung und Verwerthung der Analysen des Blutes festere
nhaltspunkte zu bieten, als bisher vorhanden waren.

L.

Mittel die Verfälschungen des Mehles zu erkennen.

Von

Martens,

(L'Institut 852.) *)

Bereits früher habe ich nachgewiesen, dass man, um durch
Maceration mit Wasser das Legumin aus Weizenmehl, welches
mit Mehl von Bohnen, Wicken, Linsen u. s. w. verfälscht ist,
auszuziehen, diese Behandlung nicht länger als zwei Stunden

*) Vergl. dies. Journ. XLIX, 240. 252. 260.

fortsetzen darf, indem nach dieser Zeit die gelöste und durch Essigsäure fällbare Menge Legumin sich vermindert, so dass man nach zwölf Stunden kaum Spuren davon entdeckt.

Diess beweisst, dass sich das Legumin bei Gegenwart von Weizenmehl verändert; diese Veränderung geht um so schneller vor sich, je höher die Temperatur ist. Um daher das Legumin in einem verdächtigen Mehle zu entdecken, darf man die Maceration nicht länger als ein bis zwei Stunden fortsetzen, mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an Wasser, und bei einer Temperatur von 12° C. Von Zeit zu Zeit vertheilt man das Mehl in dem Wasser, bringt es sodann auf ein Papierfilter, und giesst nachdem die Flüssigkeit abgelaufen etwas Wasser nach, um die noch anhängende Lösung zu verdrängen. Die klare, oder etwas opalisirende Flüssigkeit enthält dann eine Menge Legumin, welches durch Essigsäure, die nicht im bedeutenden Ueberschusse angewendet werden darf, gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag ist indessen lange nicht die ganze Menge des Legumins, welche in dem Mehle enthalten sein kann, da dasselbe etwas löslich in Wasser ist. Ich habe gefunden, dass wenn man auf diese Weise Weizenmehl behandelt, welches mit 10 p. C. Mehl von weissen Bohnen (*féverolles*) vermischt ist, man nur die Hälfte des Legumins ausziehen kann, welches in dem letztern enthalten ist, und das bekanntlich etwa 18 bis 19 p. C. beträgt; das ist wenigstens die Quantität Legumin, die man aus dem gebeutelten Bohnenmehl leicht auszieht, wenn man es eine Stunde lang mit ammoniakalischem Wasser (9 Theile Wasser und 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit) macerirt, filtrirt und mit Essigsäure im geringen Ueberschusse fällt. Diess Verhalten des Legumins hat die Chemiker bestimmt, das verfälschte Weizenmehl mit dem ammoniakhaltigem Wasser zu behandeln. Ich habe indessen bemerkt, dass wenn man Weizenmehl mit Ammoniakwasser behandelt, welches auch nur 5 p. C. Ammoniakflüssigkeit enthält, man eine Lösung erhält, die so schleimig ist, dass sie nur langsam filtrirt werden hann. Was aber das ammoniakalische Wasser zu diesem Zwecke ganz unbrauchbar macht, ist die Löslichkeit des Klebers in demselben, welcher beim Neutralisiren durch Essigsäure ebenfalls niederfällt, und somit die Menge des Legumins zu vermehren scheint. Man kann zwar den Niederschlag der durch Kleber mittelst Essigsäure hervor-

bracht wird, sehr leicht von dem des Legumins unterscheiden.
der Kleber durch einen Ueberschuss von Essigsäure vollkom-
en gelöst wird, was bei dem Legumin niemals völlig stattfindet.
lem immer eine opalisirende Flüssigkeit bleibt, wenn man
so die Menge des Legumins in einer Flüssigkeit beurtheilen
ll, so dürfte man nur einen sehr kleinen Ueberschuss an Es-
gsäure anwenden, um nicht einen Theil des Niederschlags
eder zu lösen, so dass also das Legumin mit dem Kleber
mischt bleiben müsste.

Man darf daher niemals ammoniakalisches Wasser anwen-
n, um das Legumin aus Mehl auszuziehen, welches auch Kle-
r enthält; um aber die Menge des Mehls von Leguminosen
beurtheilen, welche in dem Weizenmehl enthalten sein kann,
rf man sich nicht darauf beschränken, das Legumin mit Was-
r allein auszuziehen, man muss vielmehr vergleichende Versuche
stellen, mit Weizenmehl, dem man bekannte Mengen von Boh-
nmehl hinzugefügt hat. Ich verfahre folgendermassen: Nach-
m ich bemerkt hatte, dass das verdächtige Mehl an kaltes
asser eine Substanz abgab, welche durch Essigsäure fällbar
r, und alle Eigenschaften des Legumins besass, nahm ich 8
m. des Mehls bei 30° C. getrocknet; ebenso gutes Weizen-
hl, welches mit 10 p. C. gebeutelten Bohnenmehls vermischt
rden war. Beide Proben wurden mit 24 C. C. Wasser von
C. vermischt, nach zwei Stunden aufs Filter gebracht, und
ses mit 12 C. C. kaltem Wasser ausgewaschen. Zu beiden
traten wurden fünf Tropfen concentrirte Essigsäure hinzuge-
t, wobei sie sich ganz gleichmässig trübten, und einen gleich-
igen Absatz bildeten. Die Niederschläge wurden auf kleine,
t Clorwasserstoffsäure ausgezogene und bei 100° C. getrock-
e und gewogene Filter gebracht, mit ein wenig Wasser, so-
nn mit etwas Alkohol von 94 p. C. ausgewaschen, bei100° ge-
cknet und gewogen. Das verdächtige Mehl gab einen Nie-
schlag der 0,084 wog, der welcher aus der Mischung erhal-
worden war, betrug 0,094 Grm. Gutes Weizenmehl giebt
f diese Weise behandelt keinen Niederschlag; so dass ich
liessen durfte, das verdächtige Mehl enthalte 9—10 p. C. Boh-
nmehl als Verfälschung, obwohl eine gleiche Menge Bohnen-
hl an ammoniakalisches Wasser etwa das doppelte Gewicht
Legumin geliefert haben würde.

Um bis zu einem gewissen Grade das von mir erhaltene Resultat zu bestätigen, wendete ich das Verfahren von Donny an, welches darin besteht, das verdächtige Mehl der aufeinanderfolgenden Behandlung mit den Dämpfen der Stickstoffsäure und des Ammoniaks auszusetzen, welche bei Mehl von Bohnen, Linsen und Wicken eine lebhafte purpurrothe Färbung hervorbringen. Bei der Behandlung des oben erwähnten Mehles mit diesem Reagens fand ich die ganze Masse des Mehles sich gelb färben, während einzelne Punkte ein sehr lebhaftes Roth annahmen, ganz ähnlich der Farbe, welche das Bohnenmehl für sich zeigt. Als nun das absichtlich verfälschte Mehl auf dieselbe Weise behandelt wurde, so zeigten sich dieselben Flecken, nur mit etwas grösserer Ausbreitung, wie sich leicht durch die Lupe erkennen liess. Ich muss bemerken, dass das Bohnenmehl, welches ich zu der absichtlichen Verfälschung anwendete, durch Zerreiben der Bohnen in einem Mörser dargestellt, und durch ein seidenes Sieb von der Kleie befreit worden war; die Mischung geschah mit einem Glasstäbchen; wenn Weizen nicht mit Bohnenmehl im Handel verfälscht vorkommt, so lässt man beide zusammen durch die Mühle gehen, wodurch die Vertheilung feiner, die Mischung inniger geschehen muss; aus diesem Grunde werden die rothen Flecken dann auch nicht so ausgebreitet erscheinen.

Da die guten Eigenschaften des Weizenmehles sich durch seine mechanische Analyse erkennen lassen, bei welcher man eine grosse Menge Wasser anwenden muss, um alle löslichen und ausziehbaren Stoffe zu entfernen, so glaubte ich, dass die ganze Menge des zufällig eingemengten Legumin mit aufgelöst werden würde, und man daher dieses Wasser würde benutzen können, um die Menge des zu Weizenmehl hinzugefügten Leguminosen-Mehles zu entdecken.

Ich verfuhr dabei folgendermassen: Nachdem 25 Grm. des bei 30° getrockneten Mehles mit 12 C. C. Wasser vermischt worden waren, wurden die Eigenschaften des erhaltenen Teiges geprüft; seine Geschmeidigkeit, seine Elasticität u. s. w.; sodann wurde er mit den Fingern geknetet, während ein feiner Wasserstrahl darauf strömte; durch ein feines Seidensieb, welches auf einer Glasschale stand, floss das Wasser mit dem Stärkemehl ab. Durch 700 C. C. Wasser konnte der Kleber vollkommen von der

ärke befreit werden. Ich stellte zwei vergleichende Analysen
ı, einmal mit 25 Grm. reinem Weizenmehl, und sodann mit
rselben Quantität, zu der ich jedoch 2,5 Grm. Bohnenmehl
ischte; beide Mengen lieferten dasselbe Quantum an frischem
sserhaltigem Kleber. Es ist also, entgegen der Meinung ei-
r Anzahl von Chemikern, die Beimischung von Bohnenmehl
in Hinderniss, den Kleber in dem Weizenmehl zu bestimmen,
nigstens wenn die Menge nicht 10 p. C. übersteigt.

Die Waschwässer der drei vorhergehenden Analysen, waren
chdem sie von der Stärke abgegossen worden, nicht völlig
rchsichtig, sondern etwas milchig; sie wurden jede mit eini-
n Tropfen Ammoniak versetzt, so dass sie ganz schwach al-
lisch wurden, um das etwa ungelöst gebliebene Legumin auf-
lösen; sodann wurden sie filtrirt. Jeder Absatz von Stärke
urde auf dem Filtrum abtropfen gelassen, und das Filtrat zu
r dazugehörigen decantirten Flüssigkeit gesetzt. Es wurden
ıf diese Weise drei ganz klare Flüssigkeiten erhalten, welche
e löslichen Substanzen aus den drei analysirten Mehlsorten
thalten mussten. Die aus dem reinen Weizen herrührende
üssigkeit blieb nach dem Zusatze von Essigsäure vollkommen
ar; die beiden anderen trübten sich, und hatten nach 24 Stun-
n einen weissen Absatz gebildet*), welcher auf einem tarirten
ltrum gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei
00° getrocknet und sodann gewogen wurde. Der des verdäch-
gen Mehles betrug 0,255 Grm.; der des Mehles, zu welchem
,5 Grm. Bohnenmehl hinzugesetzt waren 0,293 Grm.

Diese Versuche zeigen, dass trotz der grossen Menge Was-
r, welches angewendet worden war, um das verfälschte Weizen-
ehl zu behandeln, dennoch nicht alles Legumin aufgelöst wor-
en war, und dass dieses Verfahren kaum mehr Legumin liefert

---

*) Wenn, wie ich es einmal gesehen habe, die trübe Flüssigkeit
ch in der Ruhe nicht klärte, und selbst nach zwei Tagen noch nicht,
muss man sie in der Hitze etwa auf den zehnten Theil des Volumens
oncentriren. Man kann sie sogar durch Kochen concentriren, wenn
ıan sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hat, das kein coa-
ulables Eiweiss darin enthalten ist. Die so concentrirte Flüssigkeit
isst das Legumin sich sehr leicht absetzen; man sammelt es auf einem
rirten Filtrum, wäscht es mit Wasser und Alkohol, trocknet es bei
00° und wägt es.

als die einfache Maceration während zweier Stunden mit der drei- bis vierfachen Wassermenge.

Hat man den Verdacht, dass das Weizenmehl mit Bohnenmehl oder Kartoffelmehl oder mit mineralischen Substanzen verfälscht sei, so ist es sehr gut, wie es Lecanu vorgeschrieben, das aus der Analyse gewonnene Stärkemehl mit der zehnfachen Menge an Wasser zu vertheilen, den fünften Theil der Stärke sich absetzen zu lassen, und die trübe Flüssigkeit abzugiessen. Der erste Absatz enthält natürlich die schwersten Partikeln; er wird nochmals mit Wasser angerührt in einem conischen Glase etwa zum vierten Theile sich absetzen gelassen, die trübe Flüssigkeit in ein anderes Glas gegossen, woselbst sich ein zweiter Absatz bildet. Ich nenne diesen *B*; in dem ersteren, den ich *A* nennen will, werden sich zum grössten Theile die mineralischen Bestandtheile, der Stärkekörner der Kartoffel und der Leguminosen finden.

Die mineralischen Substanzen nehmen den untersten Theil des Absatzes ein, und können leicht durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften erkannt werden. Die Körner der Kartoffelstärke lassen sich unter dem Mikroskope leicht von dem Stärkemehl des Weizen unterscheiden, sowohl durch das Volumen und ihre Form, als auch durch die Schnelligkeit, mit welcher sie unter dem Mikroskop aufquellen, wenn sie mit Kalilösung befeuchtet werden. Die Stärkekörnerchen der Leguminosen bieten nach Lecanu's Beobachtung, die ich ganz genau gefunden habe, auf ihrer Oberfläche eine Art von einfacher Spalte dar, oder eine doppelte, einem Kreutze ähnlich vereinigt; man beobachtet diess niemals bei den Stärkekörnern des Weizens.

Die mikroskopische Untersuchung des netzförmigen Gewebes, welche Donny für ausschliesslich den Leguminosen betrachtet, hat mir nicht das gewünschte Resultat gegeben, denn mehr als Einmal fand ich in dem Weizenmehl Häutchen von Kleie, deren Gewebe ganz ähnliche Maschen darbot, wie das Gewebe der Bohnen, bei einer 250fachen Vergrösserung betrachtet.

Lecanu hat noch eine Reaktion entdeckt, welche ich mit Vortheil in der Untersuchung der Mehlverfälschungen anwenden konnte. Diese besteht darin, dass man im Wasserbade in einem kleinen Kölbchen etwas Mehl mit seinem gleichen Gewichte

Chlorwasserstoffsäure und dem vierfachen Gewichte Wasser erhitzt. Nach Auflösung des Stärkemehls erhält man einen Rückstand des Zellgewebes, welcher stark weinroth gefärbt erscheint, wenn er von Bohnen, Wicken oder Linsen herrührt, hingegen ungefärbt ist, wenn er von Weizen, Schminkbohnen oder Erbsen herrührt. Meist erscheint der Rückstand als kleine Häutchen, von lebhaftem Roth, auf dem Boden des Glasballons, wenn man Bohnen angewendet hat. Diess Resultat ist sehr scharf und man kann auf diese Weise noch eine Verunreinigung mit 10 p. C. Bohnenmehl entdecken.

Man begreift leicht, dass es sehr wichtig ist, sich bei einer gerichtlichen Untersuchung nicht auf ein einziges Kennzeichen zu beschränken, um festzustellen, dass in dem Weizenmehl das von Bohnen oder Wicken enthalten sei, und dass es nöthig ist, die Gesammtheit der Erscheinungen bei der Beurtheilung zu Grunde zu legen, und zwar nach Vergleich der Versuche die man mit wissentlich verfälschtem Mehle angestellt hat. Jedenfalls muss, da das Mehl der Leguminosen durch das Legumin charakterisirt ist, die Gegenwart dieses Stoffs erwiesen sein. Auch habe ich gesucht zu erkennen, ob unter gewissen Umständen das Mehl des Weizens oder des Roggens nicht Veränderungen erfahren könne, welche einen oder den andern seiner Bestandtheile löslich und ähnlich fällbar machen könne, wie das Legumin. Ich habe niemals Derartiges bemerkt. Ich weiss, dass nach den Beobachtungen von Louyet eine Auflösung von Chlorkalium, welche auf Weizenmehl eingewirkt hat, durch Essigsäure gefällt werden kann; aber dieser Niederschlag hat durchaus nicht die Eigenschaften des Legumins, und ausserdem wird man niemals in dem Weizenmehl beträchtliche Mengen von Chlorkalium oder Chlornatrium antreffen. Da es jedoch nicht selten ist, im verfälschten Mehle kohlensauren Kalk anzutreffen, so glaube ich, dass, wenn eine milchsaure, oder eine andere Gährung in diesem Mehle einträte, etwa in Folge bedeutender Feuchtigkeit, lösliche Kalksalze sich bilden könnten, welche die Natur des wässrigen Auszuges modificiren könnten. Ich liess daher Weizenmehl mit einer Lösung von essigsaurem Kalk maceriren, und brachte die Masse nach zwei Stunden auf das Filtrum; die durchgegangene Flüssigkeit wurde durch Essigsäure

nicht im Mindesten getrübt. Als statt des essigsauren Kalkes milchsaurer angewendet wurde, war das Resultat dasselbe.

Da man sich nicht darauf beschränken darf, sich über die Gegenwart des Legumins auszusprechen, wenn man eine in Wasser lösliche, durch Essigsäure fällbare Substanz erhalten hat, man vielmehr auch die Eigenschaften dieses Niederschlages prüfen muss, so untersuchte ich, wodurch sich dieser Niederschlag von anderen, unter ähnlichen Umständen erhaltenen, unterschiede.

Da man in dem Mehl des Buchweizens die Gegenwart eines stickstoffhaltigen Körpers angegeben hatte, der durch Essigsäure fällbar sei, so untersuchte ich, wodurch sich dieses Mehl von dem der weissen Bohnen unterscheiden lasse. Ich liess Grm. gebeuteltes, bei 10° C. getrocknetes Buchweizenmehl mit 16 Grm. Wasser zwei Stunden lang maceriren; die Masse wurde auf ein Filtrum gebracht; da sie zu dick war, um filtrirt werden zu können, so wurde noch die gleiche Menge Wasser hinzugefügt. Die Filtration ging sehr langsam vor sich; die Flüssigkeit war farblos und klar; durch Essigsäure entstand ein reichlicher, schleimiger, fast häutiger Niederschlag, welcher suspendirt blieb, und sich nicht wie der des Legumins senkte. Durch Ammoniak verschwand dieser Niederschlag wie der des Legumins; aber er erschien nicht wieder, als die ammoniakalische Flüssigkeit durch Essigsäure angesäuert wurde, wie es bei dem Legumin doch der Fall ist. Dieses bisher unbekannte Verhalten ist sehr anwendbar, um diese beiden Stoffe zu unterscheiden. Es scheint als werde die stickstoffhaltige Substanz aus dem Buchweizen durch das Ammoniak wesentlich verändert.

Das Macerationswasser von dem Buchweizenmehl giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen flockigen Niederschlag, ebenso wie das Mehl der weissen Bohnen; dieser verschwindet fast vollständig durch einen Ueberschuss an Essigsäure und lässt nur eine milchige Trübung, wie sie durch Essigsäure allein in dem Macerationswasser der Bohnen hervorgebracht wird. Jener, des Buchweizens, wird durch Essigsäure nicht gelöst.

Da Louyet angegeben hatte, dass das durch Essigsäure niedergeschlagene Legumin, auf dem Filtrum eine dünne, glänzende, durchsichtige Haut nach dem Trocknen bilde, welche mit dem Filtrum der Einwirkung der Dämpfe der Stickstoffsäure

d sodann des Ammoniaks ausgesetzt, eine schöne canariengelbe ırbe annehme, so wollte ich untersuchen, ob der auf gleiche Weise s dem Buchweizenmehl erhaltene Niederschlag sich ähnlich rhalte; ich fand, dass diess in der That vollkommen statt-ıde.

Das beste Mittel sich zu versichern, ob der durch die Es-gsäure in dem wässrigen Auszuge erhaltene Niederschlag wirk-:h Legumin sei, ist, ob er sich dem ähnlich verhält, den man ›kommt, wenn man Weizenmehl mit Bohnenmehl vermischt, ıf gleiche Weise behandelt, ob er, wie dieser, durch Ammoniak ırschwindet und durch Essigsäure wieder erscheint. Nachdem an den getrockneten Niederschlag gewogen hat, bringt man ənselben mit dem Filtrum einige Minuten in ein schwach am-oniakalisches Wasser, welches ihn auflöst. Diese Lösung wird nige Zeit einer Wärme von 90—100° ausgesetzt, verliert da-ei ihr Ammoniak, und bietet nun alle Eigenschaften einer wäss-gen Leguminlösung dar; wenn man sie nämlich, während sie och heiss ist, mit Kalkwasser vermischt, so trübt sich die lüssigkeit stark, und giebt beim Kochen, selbst bei Abschluss er Luft, einen reichlichen Niederschlag. (Dumas).

Ausserdem müssen in dieser Lösung die anderen Eigenschaf-n des Legumins nachgewiesen werden; es liefert mit basisch-ısigsaurem Bleioxyde einen flockigen Niederschlag, der sich ırch einen Ueberschuss an Essigsäure wieder löst, indessen ne milchige Flüssigkeit zurücklassend durch die Einwirkung ›r Essigsäure auf das Legumin.

Verfälschungen durch Kartoffelstärke.

Wenn man Kartoffelstärke in dem Weizenmehle aufsucht, ırf man sich nicht auf die mechanische Analyse und die mi-:oskopische Untersuchung des Stärkemehls in dem ersten Ab-ıtze (s. oben) beschränken, wenn man die Stärke durch Kne-n von dem Kleber getrennt hat. Man muss das verdächtige [ehl in einer Achat- oder Glasreibschale zerreiben, um die örnchen zu zerstören, es mit Wasser anrühren, und nach 2—3 linuten auf das Filtrum bringen. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt ıit Jodwasser eine bleibende blaue Färbung an, wenn das lehl mit Kartoffelstärke verfälscht ist.

Untersuchung des Roggenmehles. Das Roggenmehl unterscheidet sich hauptsächlich von dem Weizenmehl bekanntlich dadurch, bei der mechanischen Analyse, dass es keinen elastischen Kleber beim Kneten des Mehles mit Wasser liefert. Diese Eigenschaft aber ist durchaus nicht ausreichend, um den Roggen zu erkennen, da das mehr oder weniger durch Feuchtigkeit verdorbene, oder auch das mit fremden Substanzen verunreinigte Weizenmehl sich ebenso verhalten kann. Als besseres Unterscheidungsmittel hat man das Verhalten des basisch-essigsauren Bleioxyds angegeben, welches nicht die Auflösung des Weizenmehles, wohl aber die des Roggenmehles fällt, in Folge des darin enthaltenen Schleimstoffs; aber in anderen Mehlarten, denen von Lein, Bohnen, bringt das basisch-essigsaure Bleioxyd gleichfalls eine Fällung hervor. Dennoch giebt es hier einige Differenzen, welche erlauben, bis zu einem gewissen Punkte das Roggenmehl zu erkennen.

Wenn man das Roggenmehl mit der vierfachen Menge Wasser bei 8 — 10° macerirt, so wird das Gemenge nach zwei Stunden bei Weitem schleimiger, als unter gleichen Umständen das Gemenge mit Weizen oder Bohnenmehl; um die Flüssigkeit zu filtriren, muss hier wenigstens mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Die Filtration geht dann immer noch sehr langsam vor sich; die Flüssigkeit geht klar durch und bleibt so, auch nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure; auch in grösserer Menge hinzugefügt, bringt sie keine Trübung hervor. Das basisch-essigsaure Bleioxyd macht, in kleiner Quantität der Macerationsflüssigkeit hinzugefügt, dieselbe sehr schleimig und gallertartig; sie nimmt das Ansehn eines dicken Schleimes an, dickflüssig wie eine Gummilösung. Dabei bleibt sie, obwohl opalisirend, doch durchsichtig; sie ist so schleimig, dass sie die Luftblasen, die sie beim Schütteln einschliesst, zurückhält; dabei scheidet sich kein fester Niederschlag ab, wie dieser bei der gummiartigen Substanz in dem Leinöl entsteht. Diese Eigenschaften können benutzt werden, um das Roggenmehl von dem des Weizens, der Bohnen und der Leinkuchen zu unterscheiden.

Vor einiger Zeit ist als Erkennungszeichen des Roggenmehles im Weizenmehl, und selbst im Brote angegeben worden, die verdächtige Substanz mit Aether zu digeriren, der aus dem

ggenmehl eine ölige Substanz auszöge, sich deutlich strohgelb ·be, und nach der Verdampfung einen gelblichen Körper zu- ɛklasse, welcher in der Kälte mit stickiger Stickstoffsäure O_3, NO_5) behandelt, sich in eine feste Masse umwandelt, und ie rothgelbe Farbe annimmt. Nach E. Marchand soll diess arakteristisch für das Roggenmehl sein. Ich liess darnach ge- nteltes Roggenmehl zwei Tage lang mit Aether stehen, filtrirte ı ab, und überliess ihn der Selbstverdampfung an der Luft; liess nur Spuren einer fetten Substanz zurück, welche durch uchende Stickstoffsäure sich nicht intensiver färbten.

Bei einem verdächtigen Mehle das ich zu untersuchen hatte, hielt ich jedoch mit Aether dieses charakteristische, von E. archand angegebene Oel des Roggenmehls. Um den Ur- rung desselben zu entdecken, liess ich mit Aether Buchweizen-, ein- und Bohnenmehl digeriren. Keine dieser gebeutelten ehlsorten gab an den Aether eine ölige Substanz ab, welche ch durch rauchende Stickstoffsäure roth gefärbt und verdickt tte. Ich liess nun den Aether zwei Tage lang auf ungebeu- ltes Weizenmehl, welches noch viel Kleie enthielt, einwirken, d erhielt nun eine gelbe Flüssigkeit, welche in einer Porcel- ıschale verdampft einen öligen gelben Rückstand hinterliess, lcher durch Zusatz einiger Tropfen rauchender Stickstoffsäure h roth färbte, und völlig fest wurde. Es scheint also, als ob se von E. Marchand beobachtete Reaktion nicht sowohl m Roggenmehl, sondern der Kleie überhaupt zukomme.

Bei einer gerichtlichen Untersuchung des Mehls schlägt man ı besten folgenden Weg ein:

1. Man beschreibt die physikalischen Eigenschaften des hles und diejenigen, welche man mit einer Lupe oder einem kroskop bei schwacher Vergrösserung erkennen kann.

2. Man untersucht, wenn das Mehl feucht geworden, ob Spuren von Gährung zeigt, oder Spuren von Pilzen; findet ın ammoniakalische Salze, so ist diess ein Zeichen einer Zer- tzung.

3. Man bestimmt die Menge der hygroskopischen Feuch- ;keit, indem man das Mehl bei 100° trocknet.

4. Ferner untersucht man die Hygroskopie des Mehles, dem man es 12 Stunden lang bei 30° trocknet und es dann Tage lang an einem kühlen, feuchten Orte aufbewahrt. Wie

Menge des absorbirten Wassers entspricht der Menge des l
bers und der Beschaffenheit desselben. Gutes Weizenmehl
die am besten gebeutelten Sorten sind die hygroskopischste

5. Man beutelt das Mehl durch das feinste Seidens
bestimmt die Menge des hindurchgehenden Mehles und die
auf demselben zurückbleibenden Kleie und anderen Substan

6. Das Gewicht der Asche oder der mineralischen Best
theile wird bestimmt, welches von 5 Grm. des bei 100°
trockneten Mehles hinterlassen wird. Die Asche darf nicht
stark erhitzt werden, dass sie vollkommen weiss gewor
da sie sich hierbei, wie diess Louyet angegeben, wesen
verändert. Das Gewicht der Asche zeigt, ob ein Uebersc
an unorganischen Stoffen in dem Mehl enthalten ist. Man r
untersuchen, ob die Asche hygroskopisch ist, ob sie gegen (
cuma-Papier neutral oder alkalisch ist. Im letzteren Fall
der Verdacht einer Verfälschung mit Bohnenmehl vorhan
(Louyet).

7. Man untersucht die Zusammensetzung der Asche.
eine beträchtliche Menge kohlensaurer Kalkerde darin, so
tet diess auf eine Beimengung fremder Stoffe, da das Mehl
Cerealien, auch das der Bohnen, keinen kohlensauren Kalk
hält. (Liebig).

8. Man stellt die mechanische Analyse mit dem Mehl
indem man 25—30 Grm. bei 30° trocknet, und etwa mit
Hälfte an Wasser einen Teig knetet. Nach 20—30 Mi
prüft man die Elasticität desselben, seine Consistenz, w
man ihn unter einem feinen Wasserstrahl knetet, während
die abfliessenden Wasser durch ein feines Seidensieb g
lässt, und sie in einer Schale darunter sammelt. Der K
wird gesammelt, seinen physikalischen Eigenschaften nach
tersucht, zwischen Fliesspapier leicht gepresst und gew
Diess giebt dann das Gewicht des frischen und wasserhal
Klebers; darauf wird er wenigstens drei Tage lang getro
und wieder gewogen, wobei er gewöhnlich die Hälfte an Ge
verloren hat.

9. Man sammelt Stärke und Waschwasser von der m
nischen Analyse, und untersucht dieselben auf fremde Bein
ungen. Sind mineralische Substanzen darin, so entfernt
diese durch Schlämmen; auch kann man die Stärke durc

chen mit schwacher Chlorwasserstoffsäure in Zucker verwandeln und lösen, wobei dann die mineralischen Stoffe zurückbleiben. Die Stärke wird ausserdem in mehrere Absätze vertheilt, wodurch man, nach Lecanu die verschieden grossen Stärkekörner kennen und unterscheiden kann.

10. Bei 200—300 maliger Vergrösserung beobachtet man die schwersten Stärkekörnchen, und sieht ob dieselben von Kartoffeln oder von Leguminosen herrühren.

11. Sodann schreitet man zur direkten und speciellen Untersuchung auf die Beimengung von Kartoffelstärke, dem Mehl der Leguminosen, des Buchweizens, des Roggens u. s. w. wie diess oben ausführlich angegeben.

LI.

Ueber die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe.

Von

Prof. **E. A. Scharling.**

Die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe zur Verkohlung des Holzes gab die erste Anleitung, dass man sie zu einem ähnlichen Zwecke verwendete, nämlich zur Reinigung der in den Zuckersiedereien einmal benutzten Knochenkohle. In mehreren Zuckersiedereien in Berlin und Magdeburg soll dieses Nachbrennen — wenn man diesen Ausdruck brauchen darf — durch Wasserdämpfe bewerkstelligt werden, und einer von unseren hiesigen Fabrikanten wandte sich an mich, um Aufschluss zu erhalten, ob Knochenkohle, auf diese Art gereinigt, für eben so gut betrachtet werden könne, als die auf gewöhnliche Weise behandelte. Während nämlich einige Fabrikanten diese neue Reinigungsmethode unbedingt empfehlen, behaupten andere, dass Knochenkohle, durch überhitzte Wasserdämpfe gereinigt, dem letzten, aus dem rohen Zucker gewonnenen unkrystallisirbaren Syrup, einen besonderen Abgeschmack mittheile.

Durch Bestimmung der entfärbenden Kraft zweier Proben

Knochenkohle, die eine auf gewöhnliche Weise nachgebrannt, die andere mittelst Wasserdämpfen behandelt, wurden beide gleich gut befunden, beide jedoch waren viel weniger entfärbend als neue Kohle. Zwei gleich grosse Gewichtstheile von jeder Probe wurden nun in zwei Retorten geglüht, wodurch aber die mittelst Wasserdämpfen gereinigte Kohle, weit mehr brenzliches Oel und kohlensaures Ammoniak entwickelte als die durch offenes Feuer nachgebrannte Kohle. Die erstgenannte Sorte ist mithin nicht sorgfältig genug gereinigt gewesen, und dadurch wäre vielleicht der oben erwähnte Abgeschmack zu erklären; dass man die Anwendung der Wasserdämpfe zur Reinigung der Knochenkohle jedoch nicht gleich verwerfen darf, ist einleuchtend. Diese Erfahrung dürfte vielmehr den Fabrikanten lehren, die Einwirkung der Dämpfe nicht zu früh zu unterbrechen, und überhaupt die Reinheit der behandelten Kohle zu prüfen.

Von weit grösserer Wichtigkeit ist der in England gemachte Gebrauch der überhitzten Wasserdämpfe zur Reinigung des Palmöls. Da beinahe alle früher angewandten Methoden zum Bleichen des Palmöls schwierig und kostspielig sind, erregte es meine Aufmerksamkeit in hohem Grade, als ich erfuhr, dass man in England die überhitzten Wasserdämpfe zur Darstellung der freien Säuren des Palmöls anwende, und dass zugleich die Produkte dadurch gebleicht würden.

Bei einem Versuche im Laboratorium wurden zwei Pfund frisches Palmöl in einen kleinen kupfernen Kessel mit wohlschliessendem Deckel gethan und zwei Stunden lang überhitzte Wasserdämpfe hindurch geleitet; es wurde ein Pfund der fetten Säuren, die beinahe farblos waren und deren Schmelzpunkt nahe an 54° C. lag, erhalten. Die Ueberhitzung der Dämpfe wurde bewerkstelligt, indem man sie durch ein spiralförmig gebogenes kupfernes Rohr von 9 Ellen Länge leitete; der innere Durchmesser der Röhre betrug ½ Zoll. Das Rohr wurde mit Holzkohlen in einem gewöhnlichen Ofen so stark erhitzt, dass das Palmöl mittelst der durchgeleiteten Dämpfe eine Temperatur von ungefähr 160° C. erhielt. Der Kessel wurde mit Kohlenfeuer in dieser Temperatur gehalten.

Die nähere Untersuchung, theils der überdestillirten Säuren, theils der zurückgebliebenen Reste des Palmöls, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt zu unternehmen; dass man aber nach

tfernung des flüssigeren Theils durch Pressen in dem zurück-
ibenden festerem ein treffliches Material zu Lichten haben
rd, ist allem Zweifel überhoben. In theoretischer Hinsicht
heint es mir von besonderer Wichtigkeit, zu erfahren, ob auch
dere Glyceride (fette Körper, die durch Seifenbildung Glycerin
er Oelsüss geben) auf eine ähnliche Art zerlegt werden.

Durch Behandlung des Ricinusöls auf eine ähnliche Art
rde im Destillate eine Mischung fetter Säuren erhalten, die,
f Löschpapier gebracht, feste perlmutterglänzende Schuppen,
sehr ähnlich mit der Ricinstearinsäure waren, hinterliess,
hrend der grösste Theil des Destillats von dem Papiere ein-
sogen wurde.

Durch Behandlung des Talgs mit überhitzten Wasserdämpfen
rde eine feste krystallinische Masse erhalten, die grössten-
ils aus Margarinsäure bestand. Die Zerlegung des Talgs auf
se Weise ging indessen so langsam von Statten, dass es zu
mischem Gebrauch nicht vortheilhaft sein wird die Margarin-
re auf diese Art darzustellen.

Bei allen diesen Destillationen wurde auch nicht die ge-
gste Spur von Acrylverbindungen bemerkt, und ebenso wenig
e ich in dem mit überdestillirtem Wasser Pyrelainsäure oder
säure gefunden.

Nachdem es also bewiesen war, dass verschiedene Glyceride
ch mit ungleicher Leichtigkeit nur durch überhitzte Wasser-
pfe auf eine ähnliche Art, wie durch starke Basen zerlegt
den, ging ich zur Prüfung der Einwirkung der überhitzten
sserdämpfe auf Wallrath, Döglingthran und Wachs über.

Da die nähere Untersuchung der von diesen gewonnenen
dukte noch nicht geschlossen ist, bemerke ich hier nur, dass die
i hier genannten Körper auf eine ähnliche Art, wie durch
ke Basen zerlegt werden. Im Destillate von Wachs ist Bro-
's Cerotinsäure gefunden worden.

Von besonderem technischen Interesse ist folgende Erfah-
g; wenn gewöhnlicher stinkender Thran auf eine ähnliche
wie die genannten fetten Körper behandelt wird, wird der
an von allem Geruch befreit; die Dämpfe reissen sämmtliche
kende flüchtige Säuren mit sich fort, und da die hierbei an-
andte Temperatur allem Anschein nach hoch genug ist zur
legung der Gährung hervorbringenden Körper, die vermuth-

lich die Bildung der Phocensäure etc. in dem rohen Thran bewirken, ist es nicht wahrscheinlich, dass ein auf diese Art gereinigter Thran späterhin den früheren üblen Geruch wieder annehmen wird. Die bis jetzt aufbewahrten Proben haben sich in mehreren Monaten unverändert gehalten.

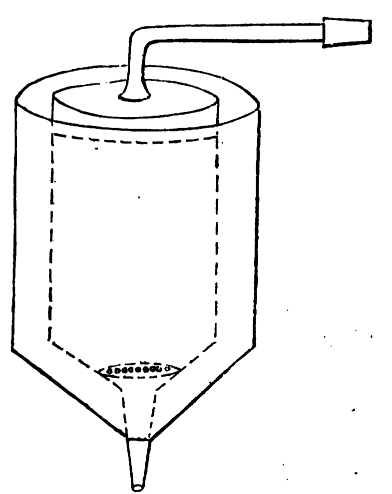
Es ist klar, dass es weit besser sein würde, den Thran aus dem Speck auf eine ähnliche Art auszuschmelzen; es würde einem grossen Uebel für die Bewohner von vielen Städten, wo Thran ausgeschmolzen wird, abhelfen, denn durch passende Abkühlung der Dämpfe, die in Berührung mit dem Speck gewesen waren, und durch Leitung der nicht verdichteten Luftarten bis unter den Rost des Dampfkessels, würden diese gänzlich verbrennen, und somit die Umgegend nicht verpesten können.

Es ergiebt sich von selbst, dass man die überhitzten Wasserdämpfe mit Vortheil auch zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate verwenden kann, als Beispiel kann folgender Versuch dienen.

Durch Leitung überhitzter Wasserdämpfe durch einen mit gestossenen Nelken und Bimstein in erbsengrossen Stücken zur Hälfte gefüllten blechernen Cylinder wurden aus 1 Pfund bester Sorte Amboina Nelken 5 Loth Oel erhalten. Die mit überdestillirte Wassermenge betrug ungefähr 8 Pfund.

Aus 1 Pfund bester Bourbon Nelken wurden am ersten Tage in 4 Stunden 4 Loth Oel erhalten und am nächsten Tage durch nochmalige Leitung der überhitzten Wasserdämpfe durch die nämlichen Nelken wiederum ein Loth; von dieser letzten Quantität wurde jedoch das Meiste in die ersten zwei Pfund Wasser erhalten. Es waren also in 8 Stunden 16 Pfund Wasser überdestillirt, ohne das ein grösseres Resultat erhalten wurde; als in den 5 Stunden, welche der erstgenannte Versuch dauerte. Ein dritter Versuch wurde mit zwei Pfund Bourbon Nelken zweiter Sorte angestellt, und hierdurch wurden in 8 Stunden 7½ Loth Oel und 16 Pfund milchiges Wasser erhalten. Zur theilweisen Gewinnung des in dem milchigtem Wasser enthaltenen Oels, und einer Prüfung, ob es die Unkosten lohnen würde, die einmal mit Wasserdämpfen behandelten Nelken einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen, wurden alle zu den verschiedenen Versuchen verwendeten Nelken, mit sämmtlichem überdestillirten Wasser in einen gewöhnlichen Destillirkessel gethan

i der Destillation wurden in den ersten 8 Pfund Wasser nur gefähr 2 Loth Oel erhalten. Das später erhaltene Wasser war inahe ganz klar, und selbst nach mehrstündigem Stehen rde kein Oel ausgeschieden.



Der zu diesen Destillation angewandte Apparat beht im Wesentlichen aus iem Cylinder aus verzinnn Messingblech von 7½ Zoll he und 5 Zoll Durchmesser, r sich unten trichterförmig rengt. Die untere Oeffnung rd mit einem durchlöchern Stück Blech bedeckt, dat die Substanz nicht durchlen kann, während die obere t einem wohlschliessenden t einem rechtwinklichen ıleitungsrohre versehene Deel vollkommen dicht verschlossen wird. Der Cylinder ist von ıem grösseren aus Weissblech, der 7 Zoll im Durchmesser t, umgeben; der Zwischenraum wird mit Reissspreu und dereichen angefüllt, damit der innere Apparat nicht abgekühlt ird. Der Apparat wird in der einen Oeffnung einer Woulfischen asche, die ein wenig Wasser enthält, angebracht, die andere əffnung wird mit einer Liebig'schen Kühlröhre in Verbindung setzt. Die Woulfische Flasche ist mit Flanell umgeben.

Man ersieht leicht, dass man mit dem oben erwähnten Apırat und mittelst einer passenden Menge überhitzter Wasserimpfe in einer weit kürzeren Zeit und mit weit weniger Unosten eine ebenso grosse Ausbeute erhalten kann, als wenn an die Destillation der Nelken mit dem Wasser mehrere Mal iederholt.

Benzoësäure ist auch auf eine ähnliche Art dargestellt woren; man erhielt ungefähr 8 p. C. des angewandten Benzoëhares. Die Säure hatte einen ähnlichen Geruch wie die aus Benoë durch gewöhnliche Sublimation gewonnene.

Sämmtliche oben erwähnte Destillationen sind von meinem

Assistenten Herrn Cand. pharm. Lotze ausgeführt worden, der auch die Zeichnung zum Apparat zur Destillation der ätherischen Oele entworfen hat.

LII.
Ueber Stickstoffbleioxyd.

Von

Dr. *H. Bley*, Gymnasiallehrer in Bernburg.

Herr Stammer hat die von mir im Journal für prakt. Chemie XXXIX, Heft 1, S. 23 beschriebene, neue Verbindung: Stickstoffbleioxyd, einer Untersuchung unterworfen, welche ihn auf ein mit dem meinigen nicht übereinstimmendes Resultat geleitet hat (Annalen der Chemie und Pharmacie, LXX, Hft. 3, S. 296.)

In Bezug auf meine eigene Arbeit muss ich zunächst anführen, dass das beim Uebergiessen mit Säuren aus der Verbindung sich entwickelnde Gas, nach ihrer Entstehungsweise zu schliessen, nur Stickstoff oder ein niedres Oxyd desselben oder Sauerstoff sein kann. Kohlensäure musste schon aus dem Grunde abwesend sein, weil die Verbindung entweder unmittelbar nach der Bereitung oder kurze Zeit darauf untersucht wurde. Nun liess sich aber das erhaltene Gas auf keine Weise mit Wasserstoff verpuffen, und es kann dasselbe also nur Stickstoff gewesen sein.

Herrn Stammer's Untersuchung anlangend, so hat derselbe das beim Glühen der Verbindung entweichende Gas analysirt, und gefunden, dass es nur aus *atmosphärischer Luft*, vom Apparate herrührend, gemengt mit *etwas Sauerstoff*, bestehe.

Hieraus zieht Herr Stammer den Schluss, dass die untersuchte Verbindung ein *Gemenge von Bleioxyd mit Mennige* sei.

In diesem Falle müsste die Menge des beim Behandeln der Verbindung mit Salpetersäure ausgeschiedenen Bleihyperoxydes

ine genaue Controlle der darin enthaltenen Mennigmenge ermöglicht haben.

Meine eigenen Untersuchungen ergeben allerdings auch das Vorhandensein von Mennige, aber in ganz geringer Quantität, so dass durch Säuren nur eine sehr kleine Menge von Bleihyperoxyd ausgeschieden wurde.

Die Menge des durch Säuren aus der Verbindung ausgetriebenen Stickstoffs war bedeutend, aber nicht constant.

Es geht also hieraus hervor, dass die untersuchte Verbindung, *abgesehen von einem kleinen Gehalt an Mennige*, entweder *ein Gemenge verschiedener Stickstoffbleioxyde* oder, was viel wahrscheinlicher, *ein Gemenge von Stickstoffbleioxyd mit gewöhnlichem Bleioxyd* ist.

LIII.

Berichtigung.

Der Berichterstatter für Liebig's Annalen*) hat es übernommen, die in meiner Arbeit über Peucedanin**) aufgeführten Körper hinsichtlich der Berechnung der Procentgehalte einer Berichtigung zu unterwerfen. Es war meine Absicht, auf eine Anzahl Rechnungs- und Schreibfehler bei Gelegenheit der Publikation einer zweiten Arbeit über den fraglichen Gegenstand aufmerksam zu machen; unter gegenwärtigen Umständen halte ich es aber für Pflicht, die umgerechneten Procentgehalte noch einmal vergleichsweise mit den aus den Formeln berechneten aufzuführen. An den Formeln selbst habe ich Nichts geändert es dürfte unmöglich sein, die Wahrscheinlichkeit einer angenommenen Formel für einen indifferenten, nicht flüchtigen Körper anders zu rechtfertigen als durch ziemlich übereinstimmende Analysen und einfache Zurückführung auf die Substanz, aus der er sich gebildet hat.

---

*) Decemberheft 1849.

**) Dies. Journ. XLVI.

Peucedanin.

I. 0,512 Grm. gaben 1,322 Kohlensäure und 0,279 Wasser.
II. 0,436 Grm. gaben 1,129 Kohlensäure und 0,235 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{24}	= 70,59	70,44	70,62
H_{12}	= 5,89	6,05	5,99
O_6	= 23,52	—	—

Oxypeucedanin.

I. 0,220 Grm. gaben 0,547 $\ddot{C}$ und 0,102 $\dot{H}$.
II. 0,184 Grm. gaben 0,460 $\ddot{C}$ und 0,089 $\dot{H}$.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{24}	= 68,25	67,81	68,18
H_{11}	= 5,21	5,15	5,40
O_7	= 26,54	—	—

Nitropeucedanin.

I. 0,330 Grm. gaben 0,7165 $\ddot{C}$ und 0,1255 $\dot{H}$.
II. 0,428 Grm. gaben 0,937 $\ddot{C}$ und 0,154 $\dot{H}$.
0,320 Grm. gaben 14 C. C. Stickstoff bei 8,5° C. und 744,4 M. M. Barometerstand.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.		Berechnet.
C_{24}	= 60,00	59,22	59,71	C_{24}	= 57,83
H_{10}	= 4,16	4,23	4,00	H_{11}	= 4,41
N	= 5,83	5,25	—	N	= 5,62
O_9	= 30,01	—	—	O_{10}	= 32,14

Nitropeucedaninamid.

0,192 Grm. gaben 0,080 $\dot{H}$ und 0,292 Grm. gaben 0,621 $\ddot{C}$.
0,234 Grm. gaben 21 C. C. Stickstoff bei 10° C. und 766,4 M. M. Barometerstand.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	= 58,06	58,00
H_{12}	= 4,83	4,63
N_2	= 11,29	11,92
O_8	= 25,92	—

Der Versuch die Menge des aufgenommenen Ammoniaks *und* ausgetretenen Wassers zu bestimmen, ist durch einige feh-

[..]rhafte Zahlen werthlos geworden; es sei mir nur vergönnt [z]u bemerken, dass die Zahlen 0,643 und 0,635 das Gewicht [der] angewendeten Substanz in Folge von Rechnung und Versuch [au]sdrücken, bei ursprünglichem Gewichte von 0,624 Grm. nicht [wi]e irrthümlich abgedruckt ist, die Zunahme selbst. —

Vielleicht gelingt es mir nach Wiederholung des Versuchs [u]nd der Analysen bei Anwendung grösserer Mengen, die für das [Ni]tropeucedanin und die Amidverbindung aufgestellten Formeln [fe]ster zu begründen,

Berlin im Juli 1850. Dr. F. Bothe.

LIV.
Preisaufgabe.

Die *Société hollandaise des sciences à Harlem* stellt folgende chemische Preisfrage, welche vor dem 1. Januar 1852 zu beantworten ist:

Ohngeachtet der Charaktere, welche die sogenannten Halogene, das Chlor, Jod und Brom von einander unterscheiden, kann man doch die Beziehungen nicht verkennen, in welchen sie zu einander stehen, so dass es gestattet ist zu zweifeln, ob sie wirklich zu den einfachen Körpern gerechnet werden dürfen, besonders da man sie fast immer in der Natur nebeneinander oder verbunden antrifft.

Die Gesellschaft verlangt eine neue, strenge und auf Experimente gegründete Untersuchung dieser Substanzen und eine Kritik dessen, was über ihre Darstellung und ihre Entwickelung aus chemischen Verbindungen veröffentlicht worden ist, sowohl hinsichtlich der Mittel deren man sich bedient hat, als auch in Bezug auf die entsprechenden oder nicht entsprechenden Mengen, welche man durch diese verschiedenen Verfahrungsweisen erhalten hat.

Wiederholt wird die Frage: ob die Metalle sich chemisch verbinden. Im Bejahungsfalle: welches sind die Proportionen oder *chemischen Aequivalente*, welche sich in den gebräuchlich-

sten Metallverbindungen vereinigt finden. Die Frage soll durch entscheidende Versuche in Bezug auf Gold und Kupfer, Gold und Silber, Silber und Kupfer entschieden werden. Zu beantworten vor dem 1. Jan. 1852.

Wiederholt wird endlich zur Bearbeitung für den 1. Jan. 1851, die Frage in Bezug auf das Cannabin dies. Journ. XLVII, 479.

Der Preis für eine genügende Beantwortung ist eine goldene Medaille von 150 Fl. holl. an Werth, und überdiess 150 Fl. holl., wenn die Arbeit dessen würdig gehalten wird. Die Antworten sind holländisch, französisch, englisch, lateinisch oder deutsch (mit lat. Lettern geschrieben) und frankirt mit versiegelten Zetteln in gewöhnlicher Weise an Herrn J. G. S. van Breda, beständigen Secretair der Gesellschaft zu Harlem zu adressiren.

Literatur.

Farben-Chemie. Dritter Theil: Die Kunst der Farbenbereitung. Mit 200 Stoffmustern pp. Von Dr. F. F. Runge. Berlin 1850. Bei Mittler und Sohn.
A. u. d. Titel:
Chemie der färbenden Pflanzen pp. Runge. In 2 Lieferungen. 1 Lief.

Ueber die Luftschifffahrt. Ein Vortrag im wissenschaftlichen Vereine zu Berlin am 12. Januar 1850 gehalten von R. F. Marchand. Leipzig, bei J. A. Barth.

Neustes und vollständiges Handbuch der Glasmalerei pp. Von C. J. Wetzel. Heilbronn und Leipzig. Verlagsbuchhandlung von J. U. Landherr. 1850.

Lehrbuch der theoretischen Chemie. Von Dr. L. Müller. Erstes Heft. Berlin. Julius Springer. 1850.

LV.

Ueber das chemische Aequivalent des Magnesiums.

Von

R. F. Marchand und *Th. Scheerer.*

(Mit einer Steindrucktafel.)

Die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche mit der Be-
immung des Aequivalents der Magnesia verbunden sind, haben
asselbe bisher nicht mit dem erforderlichen Grade der Schärfe
stzustellen erlaubt. Wenn auch die früheren Schwankungen
wischen den Werthen 246 und 261 in neuerer Zeit auf die
ngeren Gränzen 251,3 und 254,5 zurückgeführt wurden, so wa-
en doch auch diese Differenzen immer noch zu beträchtlich,
m für unwesentlich gelten zu können; am wenigsten aber bei
inem Körper wie die Talkerde, welcher nicht allein wegen sei-
er grossen Verbreitung im Mineralreiche von Interesse ist, son-
ern auch in der Lehre vom polymeren Isomorphismus eine
wichtige Rolle spielt. Diese Lehre stützt sich auf analytische
esultate, welche vom Aequivalent der Magnesia wesentlich in-
uirt werden. Ausserdem giebt es noch einen anderen Umstand,
elcher die genaue Kenntniss dieses Aequivalents wünschens-
erth macht. Da dasselbe nämlich kleiner als das der meisten
nderen Stoffe ist, so eignet es sich vorzugsweise zur Entschei-
ung der Frage, ob es ein gerades Multiplum von dem des
Vasserstoffs sei? Es erschien uns daher als dringende Anfor-
erung der Wissenschaft, das chemische Aequivalent der Mag-
esia wiederholten Untersuchungen zu unterwerfen, um dadurch
nöglicherweise den bisher hierbei herrschenden Zweifeln endlich
in Ende zu machen. Ehe wir zur Mittheilung unserer eigenen
Versuche übergehen, dürfte es von Interesse sein, einen Ueber-
blick der betreffenden Arbeiten älterer Forscher vorauszuschicken.

Versuche, welche der englische Chemiker Henry angest[illegible] hatte*), benutzte Wollaston in seiner Abhandlung über [illegible] chemischen Aequivalente**), um das der Magnesia festzustell[illegible] Henry hatte in der krystallisirten schwefelsauren Magne[illegible] 51,527 p. C. Wasser gefunden, entsprechend 7 Aequivalent[illegible] hieraus und aus dem ebenfalls von Henry ermittelten Schw[illegible] felsäuregehalte dieses Salzes, leitete Wollaston das Aequival[illegible] 246 für die Magnesia ab. Eine später ausgeführte Bestimm[illegible] der Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia von Berze[illegible] lius gab nur 42,54 p. C. Wasser***). Wenn ein Salz mit [illegible] Aequivalenten Wasser existirte, so würde diess 42,8 p. C. en[illegible] halten.

Um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche i[illegible] dem gedachten Salze enthalten ist, zersetzte Berzelius 10 Grm. des geglühten Salzes durch Chlorbaryum, und erhielt dabei 19,43 Grm. schwefelsaure Baryterde; ausserdem sättigte [illegible] 5. Grm. kaustische Magnesia mit Schwefelsäure, wozu 9,742 Grm. erforderlich waren****). Berzelius führt hierbei einen Versuch von Hisinger an, der eine gewogene Menge Chlormagnesium durch stickstoffsaures Silberoxyd zersetzte, und daraus den Sauerstoffgehalt der Magnesia zu 38,3 p. C. berechnete. Demnach würde das Aequivalent des Magnesiums 261 sein. Da die einzelnen Data der Zerlegung nicht angeführt sind, so können wir diese Analyse nicht ferner benutzen.

Später hat Berzelius den einen jener Versuche, welcher in der Sättigung kaustischer Magnesia mit Schwefelsäure bestand, wiederholt. Auf die Schwierigkeit, sich zu diesem Zwecke reine Magnesia zu verschaffen, hatte er bereits früher aufmerksam gemacht. A. a. O. Anmerkung. Dieser neue Versuch ist mitge-

---

*) *Philosophical Transactions. 1810. T. 1. p. 89. An Analysis of several Varieties of british and foreign Salt by W. Henry,* hatten eine unrichtige Zusammensetzung des Salzes angegeben, sowohl in Beziehung auf den Gehalt an Wasser, als an Magnesia. Wollaston bezog sich auf spätere Untersuchungen von Henry.

**) *Ibid. 1814. T. 1. p. 1. A synoptis Scale of chemical equivalents by Hyde Wollaston.*

***) In jener citirten Abhandlung giebt Henry 44 p. C. Wasser an, dieselbe Menge, welche Dalton gefunden; p. 113.

****) Gilbert's Annalen XL, 255.

eilt in *Afhandlingar i Fysik. T. 6. p. 14;* und daraus übergangen in *Försök till en theoretisk åsigt of läran om de kemiska proportionerna etc.* Deutsch von Bloede p. 158; dieselbe ist auch in der neusten Auflage des Berzelius'schen Lehrbuchs Bd. III, 1227 wieder benutzt worden. Er gab auf 100 Th. Schwefelsäure 51,55 Th. Magnesia, oder auf 100 Th. Magnesia 193,986 Th. Schwefelsäure; jener zuerst angeführte ab auf 100 Th. Magnesia 194,84 Th. Schwefelsäure.

Einen Versuch, den Berzelius nicht für genügend scharf hielt, stellte er mit Magnesiahydrat an, indem er 10 Grm. Magnesia mit Wasser sättigte. Er fand, dass sich diese mit 4,4 Grm. Wasser verbunden. Setzt man das Aequivalent des Wassers auf 112,5, so folgt das der Magnesia zu 255,6 daraus.

Inzwischen hatte Longchamp einige Versuche angestellt, die Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia zu ermitteln*). Er fand dabei, dass das Wasser dieses Salzes mit verschiedener Stärke zurückgehalten wird; dass etwa ⅘ desselben leicht ausgetrieben werden können, der Rest aber erst in der stärksten Glühhitze. Die ganze Wassermenge bestimmte er zu 53/100. Von dem geglühten Salze lieferten 47 Th. 98,2 Th. schwefelsauren Baryt, oder 100 Th. schwefelsaure Magnesia 208,93 Th. schwefelsaure Baryterde.

Diese, allen früheren Erfahrungen widersprechende Angabe veranlasste Gay-Lussac, eine sorgfältige Analyse der schwefelsauren Magnesia anzustellen**). Er fand im krystallisirten Salze 51,43 p. C. Wasser. 16,205 Grm. des krystallisirten Salzes gaben ihm 15,345 Grm. schwefelsauren Baryt, und 19,395 Grm. desselben 18,3455 Grm. schwefelsauren Baryt.

Ein anderer Versuch von Gay-Lussac, die schwefelsaure Magnesia durch Kali zu zersetzen und die abgeschiedene Magnesia zu bestimmen, konnte nicht als genau betrachtet werden.

Mit Ausnahme weniger Chemiker, die wie Thomson und Gmelin das Aequivalent des Magnesiums zu 150 annehmen, wurde die aus den Berzelius'schen Versuchen abgeleitete Zahl 158,14 fast bei allen Berechnungen fernerhin zu Grunde gelegt.

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. XII, 265*

**) *Annales de Chim. et de Phys. XIII, 308.*

Im Jahre 1846 publicirte Scheerer eine Untersuchung über den polymeren Isomorphismus*), welcher eine Prüfung des Aequivalents der Magnesia voranging. Scheerer hatte bemerkt, dass er bei der Zerlegung einiger gewässerter Magnesiasulphate durchgehends eine zu kleine Menge Magnesia erhielt; er suchte daher das von Berzelius aufgestellte Aequivalent der Magnesia durch die Analyse der schwefelsauren Magnesia zu prüfen, und fand durch Zerlegung des Salzes mit Chlorbaryum in sechs Versuchen im Mittel die Zahl 250,97, für das Aequivalent des Baryts nahm er 855,29, für das der Schwefelsäure 500,75 an.

Scheerer bemerkte bereits damals, wie schwierig es sei, die gefällte schwefelsaure Baryterde ganz frei von Chlorbaryum zu erhalten, und dass man durch das anhaltendste Auswaschen nicht im Stande sei, alles anhängende Salz auszuziehen; er glaubte diess jedoch durch Glühen des Niederschlages und Ausziehen desselben mit Chlorwasserstoffsäure erreicht zu haben.

Auf Berzelius Veranlassung machte Scheerer später Versuche, das von ihm gefundene Aequivalent zu revidiren, indem es nämlich sehr wahrscheinlich war, dass der Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde nicht allein das Fällungsmittel, Chlorbaryum, sodann auch die zu fällende Substanz, schwefelsaure Magnesia, mit niedergerissen hatte. Scheerer fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt, indem er aus 2,0065 Grm. schwefelsaurer Magnesia 3,8875 Grm. schwefelsaure Baryterde erhielt, welche nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden war; in dieser fand er noch einen Milligramm Magnesia, welche als Chlormagnesium berechnet, jene 3,8875 Grm. auf 3,8855 herabbringen musste. Er stellte darnach das Aequivalent der Magnesia auf 251,33 fest**).

---

*) Poggendorff's Annal. LXIX, 535.

**) Poggendorff's Ann. LXX, 408. Es ist nicht mit völliger Sicherheit zu entscheiden, in welcher Form die Magnesia in diesem Niederschlage enthalten sei, ob als Chlormagnesium oder als schwefelsaure Magnesia; da Chlorbaryum sich darin befindet, so hat die Annahme der Gegenwart eines schwefelsauren Salzes allerdings nicht viel Wahrscheinliches, obwohl die Unmöglichkeit, das lösliche Chlorbaryum aus dem Niederschlage auszuwaschen, zeigt, dass es jedenfalls in einem gegen die Einwirkung des Wassers geschützten Zustande darin enthalten ist; diess kann dann aber auch hinsichtlich der Reaktion gegen ein

... Svanberg und Nordenfeldt, welche die von Scheerer angewendete Methode der Untersuchung nicht hinreichend frei von Fehlerquellen erachteten, suchten das Aequivalent auf eine andere Weise zu bestimmen *). Sie verwandelten oxalsaure Magnesia, welche sie zwischen 100 und 105° getrocknet hatten, und die dann die Zusammensetzung MgO, $C_2O_3 + 2HO$ besitzt, durch Glühen in reine Magnesia. Die dadurch erhaltene Erde wurde durch vorsichtiges Sättigen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umgewandelt. Aus dem Gewicht der erhaltenen Magnesia, aus dem oxalsauren Salze einerseits, und dem des erhaltenen schwefelsauren Salzes aus der reinen Erde andererseits, erhielten sie für das Aequivalent 254,422 und 254,613, Zahlen, welche durch ihre grosse Uebereinstimmung Vertrauen einflössen mussten.

Endlich hat Jacquelain Versuche ausgeführt, um das Aequivalent der Magnesia zu bestimmen **); die Zahl, welche er gefunden, ist 252,55; da er jedoch bis jetzt noch nicht das Verfahren angegeben, welches ihn zu derselben führte, so können wir kein Urtheil über die Zuverlässigkeit dieser Angabe abgeben.

Bis auf die letzt angeführten Versuche von Svanberg und Nordenfeldt, bestehen fast alle darin, in einer gewogenen Menge schwefelsaurer Magnesia die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Chlorbaryum zu bestimmen. Die Berechnung des Aequivalents der Magnesia hängt also nothwendig von dem Aequivalente der Schwefelsäure, und dem des Baryts ab; sie kann ferner nur ausgeführt werden, wenn der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde völlig rein erhalten, oder die darin zurückgebliebene Verunreinigung genau bestimmt werden kann.

---

schwefelsaures, mit eingeschlossenes Salz der Fall sein. Dann würde also der Niederschlag, $\dot{Ba}\dddot{S}$, einen Theil der Schwefelsäure nicht an Baryterde, sondern an Magnesia gebunden enthalten, so dass für den einen Milligramm Magnesia nicht nur nichts von dem Gewichte des schwefelsauren Baryts abzuziehen, sondern noch 2,8 Milligrammen hinzuzunehmen sein würden (250 : 955 = 1 : 3,8); so dass jene 3,8875 Grm. in 3,8913 Grm. umzuwandeln sein würden.

*) Dies. Journ. XLV, 474.

**) *Comptes rendus XXX, 106.*

Bereits vor längerer Zeit hat Marchand angegeben, dass der schwefelsaure Baryt, erhalten durch Fällung eines Sulphates mittelst Chlorbaryum stets etwas Chlorbaryum zurückhält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann*); Scheerer hat, wie schon angeführt, dasselbe gefunden, und überdies nachgewiesen, dass beide einander fällenden Salze, zersetzt oder unzersetzt, sich dem Niederschlage beimischen. *Es findet diese Erscheinung bei einem jeden Niederschlage statt.* Die Menge der hierdurch eintretenden Verunreinigung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, der Temperatur, der Natur der Verbindungen**) und der Dauer des Auswaschens. Der hierdurch entstehende Fehler ist daher bei jener Art der Bestimmungen ein stets wiederkehrender, aber begreiflicher Weise kein constanter.

Wenn man von diesem Fehler absieht, und den Niederschlag als reine schwefelsaure Baryterde betrachtet, so ist natürlich das Aequivalent der Magnesia abhängig von denen der Baryterde und des Schwefels; mit den Veränderungen dieser Zahlen muss sich auch jene verändern.

Dass man für das Aequivalent des Schwefels mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zahl 200 anzunehmen habe, zeigen die Versuche von Erdmann und Marchand***); dass die zuletzt von Berzelius aus der Zerlegung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoff abgeleitete 200,75 zu hoch sein müsse, wenn man auch die Zahl für das Chlorsilber, wie sie Marignac gefunden, als genau annimmt, zeigten uns Versuche, welche Marchand ausgeführt hat, ebenso wie die, welche Svanberg und Struve angestellt haben****), aus denen hervorgeht, dass das Chlorsilber nicht vollkommen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Schwierigkeiten das Aequivalent des Baryums mit Schärfe festzustellen, sind zum Theil eine Folge seiner Abhängigkeit

---

*) Dies. Journ. XXXVIII, 204.

**) Mitscherlich hat diese Thatsache bekanntlich für schwefelsaure und salpetersaure Baryterde bereits vor sehr langer Zeit beobachtet.

***) Dies. Journ. XXXI, 396 und XXXVII, 67.

****) Dies. Journ. XLIV, 420.

von dem des Silbers und des Chlors, welche wiederum auf der Zusammensetzung des chlorsauren Kalis beruhen. Nehmen wir vorläufig als Aequivalent des Baryums das letztgefundene von Marignac an*) 856,8; und das der Schwefelsäure 500**) also das des schwefelsauren Baryt 1456,8; so folgt aus den verschiedenen oben angeführten Versuchen:

1. Berzelius fand aus 100 $\dot{Mg}\dddot{S}$ 194,3 $\dot{Ba}\dddot{S}$; Magnesia = 249,77
verbunden mit 100 $\dot{Mg}$ 194,84 $\dddot{S}$; „ = 256,56
später „ „ 193,986 $\dddot{S}$; „ = 257,74
2. Longchamp aus 100 $\dot{Mg}\dddot{S}$ 208,93 $\dot{Ba}\dddot{S}$; „ = 197,37
3. Gay-Lussac aus 7,8708 $\dot{Mg}\dddot{S}$ 15,345 $\dot{Ba}\dddot{S}$; „ = 247,23
9,4202 „ 18,3455 $\dot{Ba}\dddot{S}$; „ = 248,09
4. Scheerer's letzter
Versuch 2,0065 „ 3,8913 $\dot{Ba}\dddot{S}$; „ = 251,18***)

Abgesehen von zwei Versuchen von Berzelius sind alle durch die Abscheidung der schwefelsauren Baryterde ausgeführt; nur Scheerer hat die Reinheit dieses Niederschlages geprüft; bei allen anderen ist daher die Quantität des Niederschlags zu hoch gefunden, das Aequivalent daher nothwendiger Weise zu niedrig. Die ganz absonderliche Zahl von Longchamp muss durch irgend einen unerklärbaren Beobachtungsfehler entstanden sein. Der Versuch von Berzelius, durch Sättigung der kaustischen Magnesia mit Schwefelsäure das Aequivalent zu finden, gaben beträchtlich höhere Zahlen. Die Ursachen davon sind zweifacher Art:

Es ist ausserordentlich schwer, auf gewöhnlichem Wege sich reine Magnesia zu verschaffen. Sobald man sich der fixen Alkalien zur Fällung bedient hat, kann man sicher sein, keine

---

*) Dies. Journ. XLVIII, 411.

**) Eine Bestätigung des Aequivalents des Schwefels, 200, giebt die Untersuchung von Svanberg und Struve, über das Aequivalent des Molybdäns, welche aus dem Schwefelmolybdän (S=200) dasselbe zu 575,84 fanden; während Berlin aus dem molybdänsaurem Ammoniumoxyde 574,75 fand. Wenn die Zahl 200,75 das Aequivalent des Schwefels ausdrückte, so müsste das Molybdän zu 588,97 berechnet werden. Dies. Journ. XLXX, 446.

***) Nach der oben angeführten Correction.

Bereits vor . . der schwefelsau . mittelst Chl . . durch Au . . hat, v . nach um F

. . Da die Alkalien bedeutend höher . Magnesia, so muss durch eine solche . . t der Magnesia bedeutend erhöht wer- . och im höheren Maasse bei einer Bei- . . uren Alkalien stattfinden*). Um eine . . er Zahl herbeizuführen, müsste eine Bei- . n von mehr als einem Procente vorhanden . . ndet sich eine zweite Fehlerquelle bei . . welche darin besteht, dass bei dem Glühen . . . n Magnesia mit überschüssiger Schwefelsäure . . . dem Salze mit der entweichenden Schwefel- . . . wird.

. . en Versuche von Svanberg und Nordenfeldt . er grossen Sorgfalt mit der sie angestellt worden . . ganz ohne mögliche Ausstellungen. Sie stellten die . . . Magnesia dar, indem sie das schwefelsaure Salz lange . . Magnesiahydrat digerirten, die Lösung mit kohlensau- . . en fällten, und den Niederschlag mit Oxalsäure lange . . hten. Das gebildete oxalsaure Salz wurde bis auf ¼ . . Gewichts fortgewaschen, wodurch sie sicher zu sein glaub- . . . die Spur von Alkali fortgewaschen zu haben.

Das so erhaltene Salz wurde als rein betrachtet. Ob es . . . Schwefelsäure oder Kohlensäure enthielt, wurde, wie es . . . int, nicht untersucht. Dass es frei von Natron war, glaub- . . Svanberg und Nordenfeldt dadurch bewiesen zu haben, . . . sie das geglühte Salz mit Wasser auszogen, und in der . . . Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung keine Kochsalzkry- . . . e erhielten. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass hierbei . . . Alkali mit der Magnesia in einer durch Wasser nur schwie- . . zersetzbaren Verbindung zurückblieb.

Aber selbst wenn diese Fehler vermieden wurden, so ha- . . die genannten Chemiker einen Umstand übersehen, der ihre Aequivalentenzahl zu hoch ausfallen lassen musste. Sie nehmen . . . dass der geglühte Rückstand von der oxalsauren Magnesia keine Kohlensäure mehr enthalte, und schlossen zu gleicher Zeit

---

*) Eine Beimischung von 4 Theilen kohlensauren Natron zu 100 Theilen Magnesia, würde das Aequivalent von 250 auf 256 steigern kön- . . Eine solche Verunreinigung ist jedoch nicht leicht anzunehmen.

daraus auf einen Mangel an alkalischer Beimischung. Sie fanden nämlich, dass beim Uebergiessen der geglühten Masse mit verdünnter Schwefelsäure nicht die geringste Kohlensäure-Entwickelung wahrgenommen werden konnte. Da jedoch die Flüssigkeit hierzu sehr verdünnt angewendet wurde, so müsste eine sehr kleine Menge von Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Wir haben uns durch mehrfache Versuche davon überzeugt, dass ein solcher Rückhalt an Kohlensäure mehr als wahrscheinlich ist.

Die zweite Methode, die Sättigung der durch Glühen des oxalsauren Salzes gewonnene Magnesia mit Schwefelsäure, dürfte wohl stets zu einem zu hohem Aequivalente führen. Es muss diess der Fall sein, weil die verdampfte Säure eine kleine Menge des Salzes mit fortführt und wenn die Talkerde einen Rückhalt von Alkali oder Kohlensäure enthielt.

Svanberg und Nordenfeldt setzten das Aequivalent des Schwefels gleich 200,75*); das des Wasserstoffs 12,48; das des Kohlenstoffs 75,12. Setzt man dagegen

$$S = 200$$
$$H = 12,5$$
$$C = 75.$$

so erhält man nach den Glühversuchen für Magnesia 254,31
nach den Sättigungsversuchen 254,22

Dieser Ueberblick wird genügen, um darzuthun, dass die bisher zur Bestimmung des Aequivalents der Magnesia angewendeten Methoden nicht von der Art waren, möglichst fehlerfreie Resultate liefern zu können. Wir suchten daher ein Verfahren anzuwenden, welches neben grösster Einfachheit in der Ausführung auch die möglichst grösste Reinheit des Materials gestattete. Ersteres erschien uns durch Benutzung derselben Methode erreicht, von welcher Erdmann und Marchand bei der Bestimmung des Aequivalentes des Kalkes Gebrauch machten, indem sie reinsten isländischen Doppelspath glühten und den Gewichtsver-

*) Svanberg's Abhandlung über das Aequivalent des Molybdäns in der er S=200 als wahrscheinlicher annimmt, erschien später als die über die Talkerde, obwohl sie in diesem Journal früher mitgetheilt ist.

lust der Kohlensäure berechneten, nachdem sie sich überzeugt hatten, dass das wohlgetrocknete Mineral kein Wasser zurückhalte*). Indem wir das Aequivalent der Kohlensäure als bekannt voraussetzten, so musste es leicht sein, das der Magnesia zu finden, vorausgesetzt, dass uns eine hinreichend reine kohlensaure Verbindung zu Gebote stand.

Wir überzeugten uns bald, dass sich auf künstlichem Wege ein solches Carbonat wahrscheinlich nicht darstellen lasse, indem man unter allen Umständen ein mehr oder weniger wasserhaltiges Salz erhält, welches zum Theil ein Hydrat der Magnesia, zum Theil ein wasserhaltiges Carbonat enthalten kann. Wir mussten daher zu den natürlichen Verbindungen unsere Zuflucht nehmen, und glaubten in dem krystallisirten Magnesit von Snarum ein passendes Material zu unserem Zwecke entdeckt zu haben.

Wir besassen zwei Sorten dieses Minerals; die eine war sehr weiss und durchscheinend, die andere gelblich und durchsichtig. Da selbst der schönste Kalkspath nicht ganz frei von fremden Beimengungen ist, so liess sich nicht erwarten, diesen Magnesit als vollkommen frei davon zu finden; indessen konnten die Verunreinigungen bestimmt, und in Abzug gebracht werden. Kannte man ihre Quantität und ihre Natur, so waren sie bei dem Versuche nicht wesentlich hinterlich, die selbst in der einfachsten Operation bestand. Man trocknete das fein geriebene Mineral in einem tarirten Platintiegel, bestimmte das Gewicht der Substanz, glühte dieselbe möglichst stark, und bestimmte den Gewichtsverlust. Dieser, die entwichene Kohlensäure, liess leicht das Aequivalent der damit verbunden gewesenen Magnesia berechnen.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser einfachen Operation, welche die etwaige Verunreinigung eines für rein gehaltenen Präparats, eines erhaltenen Niederschlags, die Filtration, Einäscherung des Filtrums u. s. w. umgeht, die wenigsten Beobachtungsfehler vorkommen können.

Zunächst wurde der Magnesit von Snarum der Analyse unterworfen.

---

*) Dies. Journal XXVI, 461. XXXI, 267. XXXVIII, 75.

1. Gelber durchsichtiger Magnesit von Snarum.

1. 11,5935 Grm. bei + 300° C. im Luftbad zwei Stunden ng getrocknet, und sodann 100 Minuten über der Plattner'-hen Gebläselampe heftig geglüht. Nach dem Glühen wurde r Tiegel über Schwefelsäure erkalten gelassen*). Der Rück-nd betrug 5,5880 Grm. Durch eine genaue Analyse war ge-nden worden, dass dieser Magnesit keine bestimmbare Menge kali, keine Kalkerde enthielt; dagegen 0,090 Grm. Eisenoxy-d und 0,002 Grm. Kieselsäure. Durch das Glühen waren da-rch 0,100 Grm. Eisenoxyd entstanden.

2. 12,1030 getrockneter Magnesit, mit 0,0945 Grm. FeO nd 0,001 Grm. SiO_3 gaben:

5,8350 Grm. Magnesia mit 0,105 Grm. Fe_2O_3 und 0,001 Grm. SiO_3.

3. 10,3190 Grm. Magnesit mit 0,0873 Grm. FeO und 001 Grm. SiO_3 gaben:

4,9760 Grm. Magnesia mit 0,093 Grm. Fe_2O_3 und 0,001 Grm. SiO_3.

4. 11,1450 Grm. Magnesit mit 0,0864 Grm. FeO und 0005 Grm. SiO_3 gaben:

5,3720 Grm. Magnesia mit 0,096 Grm. Fe_2O_3 und 0,0005 FeO_3.

Dieser Magnesit bestand also, nach Abzug der eingemeng-n Kieselsäure aus:

	Kohlensäure.	Magnesia.	Eisenoxydul.	Aeq. der Magnesia.
	51,8958	47,3278	0,7764	253,13
	51,8798	47,3393	0,7809	253,26
	51,8734	47,3154	0,8112	253,29
	51,8875	47,3372	0,7753	253,10
ittel	51,8841	47,3299	0,7860	253,22

Diese Versuche sind jedoch mit einigen constanten Fehlern haftet, durch welche das Aequivalent zu hoch ausfallen musste.

Wir bemerkten nämlich, nachdem diese und eine Anzahl

*) Da auch die destillirte Schwefelsäure meist eine kleine Menge ichtiger Säuren enthält, so ist es nothwendig, neben der Schwefelsäure och ein Gefäss mit kaustischem Kali stehen zu haben; diess wurde ch später angewendet.

anderer Versuche bereits ausgeführt waren, dass merkwürdi
Weise schon unter 300° C. aus dem Magnesite eine nicht
vernachlässigende Menge Kohlensäure entwich. Ehe wir
diesen sehr unerwarteten und ganz überraschenden Umst
aufmerksam geworden waren, fanden wir, was bei diesen ers
Versuchen gleichfalls übersehen worden war, dass selbst n
dem heftigsten Glühen, nicht allein über dem Plattner'sc
Gebläse, sondern selbst nach zweistündigen Glühen im S
ström'schen Ofen die Kohlensäure nicht vollkommen aus
trieben werden kann. Ihr Rückhalt in der geglühten Magn
ist zwar so gering, dass wir denselben nicht entdecken ko
ten, als wir die geglühte Masse mit verdünnter Säure digerir
allein gross genug um einen nicht unerheblichen Einfluss
das Aequivalent der Magnesia auszuüben, wie wir bei näh
Bestimmung fanden.

Ein dritter, ebenfalls sehr wenig zu erwartender Umst
war der, dass das Mineral noch bei 300° Wasser zurückb
welches erst durch heftige Glühhitze vollkommen ausgetrie
werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Magn
ursprünglich alles in ihm vorhandene Eisen als kohlensa
Eisenoxydul enthalten habe, und dieses nach und nach in Ei
oxydhydrat verwandelt worden sei, woher auch die gelbl
Färbung des Minerals rühren mag.

Alle diese Fehler wirken auf den Versuch so ein, dass
selbe ein höheres Aequivalent für die Magnesia geben mus
als es wirklich ist. Eine vor der Wägung ausgetriebene,
nach dem Glühen zurückgelassene, als Magnesia gewogene K
lensäure-Menge, muss natürlich die Quantität der Basis zu h
die der Säure zu niedrig erscheinen lassen, und somit das
fundene Aequivalent der Basis erhöhen. Was den dritten F
ler betrifft, so kann das Wasser ausser im Eisenoxydhydrat
mit der kohlensauren Magnesia darin verbunden sein; we
dann nach der allgemeinen Formel $\dot{M}g_m\ddot{C}_n + x\dot{H}$ zusamn
gesetzt sein würde, wo *m* entweder kleiner, oder grösser
ebensogross als *n* sein könnte.

Der Fall, dass *m* kleiner als *n* wäre, würde die Exis
eines sauren Carbonats in fester Form voraussetzen, wel
wahrscheinlich nicht existirt, oder sich, wenn es existiren sc

wiss so leicht zersetzen, dass es als Mineral nicht auftreten möchte. Wenn *m* grösser ist als *n*, wie es bei allen künstlich dargestellten Magnesia-Carbonaten der Fall ist, so entweicht natürlich aus $\dot{M}g_m\ddot{C}_n + x\dot{H}$ weniger Kohlensäure als aus $\dot{M}g\ddot{C}$; ob aber der Gesammtgewichtsverlust, mit Einschluss des Wassers grösser oder geringer wird, lässt sich bei der Unbekanntschaft der Grösse von $x\dot{H}$ nicht angeben. Ist die wasserhaltige Verbindung geradezu ein wasserhaltiges Carbonat, also *m*=*n* so ist es einleuchtend, dass der Gewichtsverlust grösser sein muss, als aus der wasserfreien Verbindung.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Einmengung des Wassers einen geringeren Gewichtsverlust hervorbringt, als wenn die Verbindung wasserfrei ist und statt Eisenoxydhydrat nur kohlensaures Eisenoxydul enthält. In Betreff der Eisenverbindungen ergiebt sich diess unmittelbar aus deren Aequivalenten. War aber ein wasserhaltiges Talkerdecarbonat ausserdem darinnen, so ist der dadurch hervorgebrachte Einfluss ungewiss.

Für alle drei gedachten Fehler versuchten wir Correctionen anzubringen. Wir bestimmten zuerst die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Snarumer Magnesit bei 300°C innerhalb zwei Stunden entweicht.

19,4325 Grm. liessen bei dieser Temperatur Kohlensäure entweichen, welche, in Barytwasser geleitet, kohlensauren Baryt fällte, der mit Schwefelsäure behandelt, 0,056 Grm. schwefelsauren Baryt lieferte; entsprechend 0,0105 Grm. Kohlensäure, oder 0,054 p. C.; ferner gaben diese 19,4325 Grm. nach dem Glühen über der Gebläse-Lampe 9,3472 Grm. Magnesia, welche noch 0,0107 Grm. Kohlensäure enthielten; entsprechend 0,0565 Grm. schwefelsaurem Baryt. Der Rückhalt an Kohlensäure betrug also 0,055 p. C. vom angewendeten Magnesit. Von der bei diesen Kohlensäure-Bestimmungen angewendeten Methode findet man weiter unten das Nähere angegeben.

Die Grösse des dritten Fehlers konnten wir leider nicht genau ermitteln. Es verloren 8,8225 Grm., welche bei 140° getrocknet worden waren, bei darauf folgendem Glühen noch 0,0415 Grm. Wasser oder 0,47 p. C. Diese ganze Menge in Rechnung zu setzen, ist hier offenbar nicht ganz richtig, da ohne Zweifel zwischen 140° und 300° ein Theil dieses Wassers ausgetrieben sein musste.

Wenn wir den ersten und zweiten Fehler, wegen der entwichenen und der zurückgehaltenen Kohlensäure corrigiren, so erhalten wir aus dem Mittel jener vier Versuche

statt 51,8841 CO_2; 47,3299 MgO, 0,7860 FeO
51,9931 CO_2; 47,2743 MgO, 0,7860 FeO.

Es sind aber 0,7860 FeO verbunden mit 0,4803 CO_2, so dass auf 47,2749 Magnesia 51,5128 Kohlensäure kommen; woraus sich das Atomgewicht 252,38 für die Magnesia ergiebt. Hierbei ist die Correction wegen des Wassergehaltes unterlassen; sie ist, wie wir gezeigt haben ganz unsicher, da es unmöglich ist, die Form zu bestimmen, in welcher das Wasser sich darin befindet; jedoch musste das Aequivalent dadurch aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch gefunden sein.

Ausser diesen vier Versuchen stellten wir noch zwei Versuche mit demselben Minerale an.

Diessmal wurde es nur bei 130° C. getrocknet, wobei keine Kohlensäure entwichen sein konnte, jedoch eine etwas grössere Wassermenge zurückgehalten sein musste.

5. 11,2040 Grm. hinterliessen 5,3850 Grm. geglühte Magnesia, mit 0,0955 Grm. Eisenoxyd.

6. 10,248 Grm. von derselben Masse, hinterliessen 4,921 geglühte Magnesia, mit dem entsprechenden Eisenoxydgehalt. Beide Versuche gaben genau dasselbe Resultat.

Nach den oben angeführten Versuchen mussten bei dem ersten dieser beiden 0,0062 Grm. Kohlensäure zurückgeblieben sein. Dem gefundenen Eisenoxyd entspricht in demselben Versuche 0,1399 kohlensaures Eisenoxydul, daher 11,0641 reiner Magnesit 5,2783 reine Magnesia enthielten, woraus sich, ohne Berücksichtigung des Wassergehalts das Aequivalent 250,88 ergiebt.

B. Weisser, undurchsichtiger Magnesit von Snarum.

Die Unsicherheit, welche sich in Beziehung auf den Wassergehalt des durchsichtigen, gelblichen Snarumer Magnesits ergab, bewog uns eine andere Sorte desselben zu untersuchen. Der weisse, trübe Magnesit von demselben Fundort, gleichfalls in *Krystallen*, zeigte bei genauer Prüfung, dass wenn er befreit

war von allen verwitterten Umgebungen und Rändern, er keine Spur von Wasser bei höherer Temperatur zurückhielt.

Feingepulvert in einem Luftstrom bei 200° C. getrocknet gaben 9 Grm. beim Glühen im trocknen Luftstrom an ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr keine Spur von Wasser ab. Ebenso wurden aus 20 Grm., bei 300° getrocknet, beim Glühen keine wägbaren Spuren Wasser ausgetrieben. Das Mineral enthielt ziemlich viel Kieselsäure eingemengt, welche wahrscheinlich die Ursache der Undurchsichtigkeit desselben ist; ebenso ist es nicht frei von Eisenoxydul, welches hier natürlich als kohlensaures Salz zu betrachten ist.

35,594 Grm. dieses Minerals gaben 0,050 Grm. Kieselsäure oder 0,1405 p. C. und 0,276 Eisenoxydul oder 0,7754 p. C.

7. 19,4325 des bei 300° C. getrockneten Minerals gaben beim Glühen 9,3472 Grm.; die bei dem Trocknen entwichene Kohlensäure hatte 0,0105 Grm. betragen; die zurückgebliebene in der geglühten Magnesia 0,0107 (s. oben). In Salzsäure unlösliche Substanzen waren 0,0273 Grm. darin enthalten gewesen, und an kohlensaurem Eisenoxydul 0,2428 Grm.; so dass 19,1624 Grm. chemisch reiner Magnesit in Anwendung gekommen war, welcher jedoch bereits 0,0105 Grm. Kohlensäure verloren hatte; der Magnesit betrug also eigentlich 19,1729 Grm. Diese hatten nach Abzug der 0,0273 Grm. Kieselsäure, der 0,1658 Grm. Eisenoxyd, und der noch zurückgehaltenen 0,0107 Grm. Kohlensäure 9,1434 Grm. reine Magnesia hinterlassen. Es bestand die Verbindung daher aus 9,1434 Magnesia und 10,0295 Kohlensäure. Hieraus ergiebt sich das Aequivalent der Magnesia zu 250,70.

Dieses Mineral, welches sich trotz der nicht unbedeutenden fremden Beimischungen anscheinend recht gut zu der Untersuchung eignete, war jedoch nur schwierig frei von allen bereits etwas zersetzten Stücken zu erhalten; und diese zeigten immer einen hartnäckig anhängenden Wassergehalt. Wir suchten daher ein noch brauchbareres Material zu unserem Zwecke auf, und fanden solches wider Erwarten in dem derben, dichten Magnesit von Frankenstein.

C. Magnesit von Frankenstein.

Dieses Mineral, offenbar durch Zersetzung eines serpentinartigen Gesteins entstanden, welches es hin und wieder noch in kleinen Blättchen einschliesst, ist in sehr bedeutenden Massen abgelagert, so dass es ein vortreffliches Material zur Darstellung reiner Kohlensäure liefert, und hierzu in den Fabriken künstlicher Mineralwässer vorzugsweise angewendet wird. Es gewährt den Vortheil, eine Kohlensäure zu entwickeln, welche frei von Schwefelwasserstoff und übelriechenden organischen Substanzen ist, und zugleich einen Nebengewinn von sehr reiner schwefelsaurer Magnesia zu gestatten. Die einzelnen Stücke haben zuweilen ein traubiges Ansehen, sind auch stellenweise mit Eisenoxydhydrat überzogen, und zeigen hin und wieder kleine Gänge mit krystallinischen Absonderungen. Sehr oft findet man indessen beim Zerschlagen grösserer Stücke im Innern ganz gleichartige Massen, in denen sich durch die Lupe nicht das Geringste einer fremden Beimengung entdecken lässt. Die Masse ist äusserst zähe und ziemlich hart, so dass sie schwierig zu pulvern ist. Zuweilen kommen sehr weiche Stücken vor; diese wurden jedoch verworfen, ebenso wie jene, bei denen die geringsten fremden Beimengungen äusserlich gefunden wurden. Auf die Auswahl der Stücke ist die allergrösste Sorgfalt zu verwenden; hat man diese nicht versäumt, so ist dieses Mineral das beste Material, welches man zu diesen Versuchen anwenden kann. Die reinen Stücke lösen sich vollkommen farblos und klar in Chlorwasserstoffsäure auf; nur nach dem Abdampfen und dem stärkeren Erhitzen des Rückstandes ist zuweilen etwas Kieselsäure zu entdecken; ferner wurden sehr geringe Mengen von Thonerde und Eisenoxyd, dagegen keine Spur von Kalkerde und keine Alkalien darin aufgefunden.

Nachdem wir eine Parthie von dem Magnesit bereits analysirt hatten, verschafften wir uns eine neue sehr grosse Menge gegen 50 Pfund, welche uns erlaubte, bei der Auswahl so sorgsam zu Werke zu gehen, dass wir in den ausgesuchten Stücken nur eine ausserordentlich geringe Menge fremder Beimischungen aufzufinden vermochten.

I. *Erste Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.*

32,334 Grm. des Minerals hinterliessen nach dem Glühen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,0005 Grm. unlöslichen Rückstand. Nach dem Eindampfen schieden sich 0,0075 Grm. Kieselsäure ab; durch Ammoniak wurden gefällt 0,004 Grm. Thonerde, welche bei der Untersuchung mit saurem molybdänsaurem Ammoniak deutlich auf Phosphorsäure reagirte, und 0,0035 Grm. Eisenoxyd. Die fremden Beimischungen betrugen also im Ganzen 0,0155 Grm.; oder 0,048 p. C. wofür mir 0,05 p. C. setzten. Kalkerde konnte ebenso wenig wie Alkalien darin aufgefunden werden.

Bei der Anstellung dieser Versuche war es uns noch entgangen, dass der Magnesit bereits bei 170° Kohlensäure verliert; da jedoch alle Versuche in gleicher Art ausgeführt wurden, indem nämlich die feingepulverte Substanz zwei Stunden lang bei 300° getrocknet wurde, so konnte die Menge der hierbei entwichenen Kohlensäure nachträglich bestimmt werden.

8. 17,229 Grm. bei 300° getrocknet, gaben nach einstündigem Glühen über dem Plattner'schen Gebläse 8,239 Grm. Magnesia; durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Einleiten der sich beim Kochen entwickelnden Gase in Barytwasser, wurde kohlensaurer Baryt erhalten, der in schwefelsaures Salz umgewandelt, 0,032 Grm. betrug; entsprechend 0,006 Grm. Kohlensäure.

Es kamen demnach nach Abzug der fremden Beimengungen 8,996 Grm. Kohlensäure auf 8,2245 Grm. Magnesia.

Daraus würde das Aequivalent 251,41 folgen.

9. 15,245 Grm. bei 300° C., getrocknet, gaben 7,290 Grm. Magnesia in der noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthalten waren; gefunden durch 0,027 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Da es möglich war, dass bei dem Glühen der kohlensauren Magnesia etwas Magnesia mit fortgerissen werden konnte, und dadurch der Verlust zu hoch ausfallen würde, so wurde in diesem Versuche der Tiegel mit dem Magnesit in einen zweiten gesetzt; nach dem Glühen wurde in dem äussern keine Spur von Magnesia gefunden. Durch mehrfach wiederholte Versuche bei den späteren Bestimmungen wurde diess bestätigt.

Nach Abzug der fremden Bestandtheile ergab sich hier das Verhältniss, 7,960 Grm. Kohlensäure auf 7,2775 Magnesia; daraus folgt das Aequivalent 251,42 für die Magnesia.

10. 17,8645 Grm. bei 300° getrockneter Magnesit gaben 8,5455 Grm. Magnesia*), in der noch 0,0075 Grm. Kohlensäure enthalten waren, gefunden durch 0,041 schwefelsaure Baryterde; es kommen also:

9,3265 Grm. Kohlensäure auf 8,529 Grm. Magnesia.

Das Aequivalent für die Magnesia 251,49.

11. 14,4695 Grm. bei 300° getrocknet gaben 6,9215 Grm. Magnesia; darin noch 0,005 Grm. Kohlensäure, aus 0,029 Grm. schwefelsaurem Baryt gefunden, 7,553 Kohlensäure auf 6,9095 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia = 251,57.

Im Mittel aus diesen vier letzten Versuchen ergiebt sich also das Aequivalent 251,47 für die Magnesia, und in 100 Th. Magnesit 47,744 Magnesia.

Beide Zahlen müssen jedoch zu hoch sein, da beim Trocknen bis zu 300° der Magnesit bereits Kohlensäure verloren hatte; und zwar fanden wir, dass 26,7 Grm. in 2 Stunden bei 230° 0,0166 Grm. Kohlensäure verloren; nachdem die Temperatur gesteigert wurde, begann von Neuem die Entwickelung der Kohlensäure, und bei 300° entwichen noch 0,0141 Grm., so dass sie im Ganzen 0,0307 Grm. Kohlensäure bei 300° verloren hatten. Bei einem andern Versuche gaben 14,953 Grm. bis zu 300° C. erhitzt 0,022 Grm. Kohlensäure; als die Temperatur bis 360° gesteigert wurde, entwichen in einer halben Stunde noch 0,0086 Kohlensäure. Diess macht bei 300° im Mittel 0,132 p. C. aus. Hiernach sind also nicht in 100, sondern in 100,132 Theilen Magnesit 47,744 Magnesia enthalten; woraus sich das Aequivalent 250,6 ergiebt.

Obgleich diese Versuche zeigten, dass das Aequivalent der Magnesia nothwendiger Weise unter 251,5 liegen, und wahr-

---

*) Dieser Versuch wurde im Sefström'schen Ofen mit Holzkohlenfeuer, im doppelten Platintiegel, die in einem wohl verschlossenen hessischen Tiegel standen, angestellt. Die Glühhitze dauerte 2 Stunden. Dennoch war Kohlensäure zurückgehalten worden, so dass man sah, es sei selbst diese heftige Hitze zur völligen Austreibung derselben nicht *genügend*. Wir wendeten deshalb auch später nur das Plattner'sche *Spiritus-Gebläse* an.

scheinlich sehr nahe 250,6 sein muss, so glaubten wir doch diess noch mit grösserer Sicherheit nachweisen zu müssen, indem wir die bei dem Trocknen des Magnesits entwichene Kohlensäure bei jedem einzelnen Versuch genau bestimmten, und sie nicht aus einigen Bestimmungen für die speciellen Fälle berechneten.

II. Zweite Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

Zu diesen Versuchen wurde dasselbe Mineral angewendet wie zu den vorhergehenden; die fremden Beimischungen betrugen 0,05 p. C.

Das feingeriebene Mineral wurde in eine Glasröhre Fig. 1. *a, a* gebracht, welche an der vordern Seite in eine Spitze ausgezogen und hinten mit einem Kork, durch den eine Glasröhre ging, verschlossen war. Diese wurde in ein kupfernes Luftbad *bb* gelegt, dessen Hülsen *b' b'* auf zwei Stativen ruhten. Das Luftbad konnte durch eine vierfache Berzelius'sche Lampe sehr leicht auf eine beliebig hohe Temperatur erhitzt werden, welche man an zwei Thermometern genau bestimmen konnte. Durch die Röhre mit dem Magnesit wurde während der Erhitzung ein trockner, kohlensäurefreier Luftstrom hindurch geleitet, welcher durch den Tropfapparat *A* aus dem Gasometer *B* verdrängt wurde. Die Luft ging durch den mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparat *c*, durch die Uförmige, mit Kalistücken gefüllte Röhre *d d* und sodann zum sichern Zeichen, dass alle Kohlensäure zurückgehalten sei, durch die mit Barytwasser gefüllte Flasche *e*, und endlich, um das Wasser zurückzuhalten, durch das Chlorcalciumrohr *ff*. Um aus dem Rohre mit dem Magnesit alle Kohlensäure, welche in der darin befindlichen Luft enthalten sein konnte, auszutreiben, liess man, ehe das Luftbad erwärmt wurde, einige hundert Kubikcentimeter Luft hindurch gehen; sodann wurden die beiden, mit Barytwasser gefüllten Flaschen *g, h* vorgelegt, und mit Caoutchoucröhren mit der Röhre *a a* verbunden.

Bevor der Magnesit erhitzt wurde, blieb natürlich beim Hindurchstreichen der Luft, die Barytlösung vollkommen klar; und es war leicht mit Genauigkeit zu beobachten, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwickelung begann. Diese fand bereits

unter 170° C. regelmässig statt, und doch müsste die Temperatur so hoch gesteigert werden, wenn man sicher sein wollte, dass das dem porösen Minerale hartnäckig anhängende hygroskopische Wasser vollkommen entwichen sei. Als die Temperatur bis zu 170° gesteigert war, und bereits der grösste Theil des Wassers ausgetrieben worden war, so erschienen bei Steigerung der Hitze neue Mengen desselben, wenn gleich sehr geringe. Um diese mit Sicherheit fortzuschaffen, musste mindestens 230° C. erreicht sein.

Ist die Temperatur des Luftbades auf 200° C. gestiegen so entwickelt sich ziemlich reichlich Kohlensäure; selten wird die zweite Flasche *h*, wesentlich getrübt, doch ist es nothwendig, sie der Sicherheit halber anzuwenden. Hat die Temperatur 300° erreicht, so liessen wir den Strom etwa 2 Stunden hindurch gehen, und dann unter fortdauerndem, langsamem Hindurchströmen der Luft erkalten.

Nach dem völligen Erkalten des Glasrohrs *a*, *a*, wurden die Flaschen *g* und *h* von demselben getrennt, und luftdicht vor dem Leitungsröhren verschlossen, bis sich der kohlensaure Baryt vollkommen abgesetzt hatte.

Unterdessen wurde der Inhalt der Röhre in einen tarirten Platintiegel geschüttet, und dieser sogleich möglichst schnell gewogen. Ist der Tiegel gut bedeckt, so zieht das Mineral während der Wägung keine bestimmbare Menge Feuchtigkeit an. Die kleine Menge der in der Röhre zurückbleibenden Substanz wurde gleichfalls dem Gewichte nach bestimmt; sie betrug meist wenige Milligramme.

Der Tiegel wurde anfangs sehr gelinde, und endlich über der Gebläsespirituslampe auf das Heftigste, bis zur halben Gelbgluth eine Stunde lang erhitzt, über Schwefelsäure und Kali abkühlen gelassen, und gewogen. Die Magnesia enthält stets noch kleine Mengen von Kohlensäure, wie anhaltend und wie stark auch die Glühhitze darauf eingewirkt haben mag; diese Menge zu bestimmen, wandten wir folgendes Verfahren an:

Die geglühte Magnesia wurde in einen Kolben *a*, Fig. 2 geschüttet, welcher etwas ausgekochtes Wasser enthielt; derselbe wurde durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den ein langes Trichterrohr bis auf den Boden reichte, ein zweites Rohr bis etwa auf den Spiegel der Flüssigkeit ging

und ein drittes, mit einer länglichen Erweiterung, schief abgeschnitten, unmittelbar unter dem Kork endete. Der Kolben wurde auf eine Lampe gesetzt, und das erstere Rohr an das Chlorcalciumrohr *f* Fig. 1 statt des Glasrohrs *a a* mit Caoutchouc verbunden, und der Luftstrom so lange durch den Kolben geleitet, bis die darin enthaltene Luft verdrängt worden war, sodann wurde, mittelst einer vulkanisirten Caoutchouc-Röhre die mit Barytwasser gefüllte Flasche *b* vorgelegt; der Sicherheit wegen wurden zwei derartige Flaschen wie in Fig. 1, angewendet; die zweite zeigte meistens keine bemerkbare Trübung. Es wurde nun durch den Trichter Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *a* gegossen, welche den Magnesit auflöste, ohne das gewöhnlich eine deutliche Kohlensäure-Entwickelung zu beobachten gewesen wäre. Indem jedoch die Flüssigkeit sich von selbst erwärmte, und der Luftstrom hindurch ging, begann die Barytlösung sich zu trüben, beim Erhitzen durch die Lampe bis zum Kochen, endlich einen starken Absatz von kohlensaurem Baryt zu bilden. In dem gebauchten Ableitungsrohr condensirte sich die meiste überdestillirende Flüssigkeit, und lief in den Kolben zurück. War die ganze Menge des geglühten Magnesits gelöst, so liess man das Kochen noch eine kleine Weile fortdauern, und den Luftstrom noch etwa eine Stunde durch den Apparat hindurch streichen. Die Barytwasserflaschen wurden dann luftdicht verschlossen, und so lange der Ruhe überlassen, bis sich aller kohlensaurer Baryt abgesetzt hatte. Die Menge desselben, so wie die, welche beim Trocknen des Magnesits gebildet worden war, wurde auf folgende Weise bestimmt. Das kurze Ableitungsrohr der Barytflasche wurde herausgezogen, und an der Stelle desselben das Heberrohr *p* Fig. 3, welches an dem kurzen Ende in eine feine Spitze ausgezogen, mit Wasser gefüllt, und an dem langen Rohre mit einem kleinen Kork verschlossen war, in die Flasche *g* gesteckt. Die feine Spitze reichte bis auf den Niederschlag des kohlensauren Baryts. Das Gaszuleitungsrohr *q* wurde soweit herausgezogen, dass sein Ende etwa ¼ Zoll unter die Oberfläche der Flüssigkeit kam, und mit der Röhre *m* verbunden, welche in die Flasche *k* tauchte, die mit einer Lösung von kohlensaurer Baryterde gefüllt war. Wenn der kleine Kork der Röhre *p* fortgenommen wurde, so floss die Barytlösung, ohne den Niederschlag in der Flasche g aufzurüh-

ren tropfenweis ab, und wurde durch die Lösung der kohlensauren Baryterde aus der Flasche *k* ersetzt. Diese wurde so lange erneuert, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte; sodann wurde der Niederschlag auf ein gefaltetes Filtrum gebracht, und möglichst schnell mit kohlensaurer Barytlösung ausgewaschen. Endlich wurde die Flasche *g* und die Röhre *m* mit destillirtem Wasser ausgespült, und durch dieses die dem Niederschlage auf dem Filtrum anhängende Barytlösung verdrängt. Was an kohlensaurer Baryterde in Flasche und Leitungsröhre haften geblieben, wurde in etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst, und diese dann auf das Filtrum mit kohlensaurem Baryt gebracht; das Filtrum wurde so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch sauer reagirte, und die gesammelte Flüssigkeit durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Der ganze schwefelsaure Baryt ergab die Menge der Kohlensäure. 100 Th. BaO, SO_3, entsprechen 18,862 CO_2. Dieses Verhältniss, und die überhaupt sehr kleine Menge des hier erhaltenen schwefelsauren Baryts erlaubte diese Bestimmung mit grosser Genauigkeit auszuführen.

Man könnte aus der Hartnäckigkeit, mit welcher das Wasser beim Trocknen des Magnesits zurückgehalten wird, schliessen, es sei dasselbe nicht hygroskopisch sondern chemisch gebunden, so dass man das Mineral vielleicht für ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia mit einer kleinen Quantität Magnesiahydrat halten könnte. Es ist jedoch einleuchtend, dass hierdurch das Aequivalent der Magnesia in keinem Falle zu niedrig, sondern nur *zu hoch* gefunden werden könnte*). Ferner erinnern wir daran, mit welcher Hartnäckigkeit z. B., wie Erdmann und Marchand fanden, die honigsteinsauren Erdsalze das Wasser, das in ihnen nicht chemisch gebunden sein kann, selbst bei sehr hohen Temperaturen zurückhalten. Endlich beweist diess Verhalten des Magnesit sgegen eine Lösung von schwefelsaurem Eienoxydul, dass kein Magnesiahydrat darinnen sein kann. Durch dieses, wie durch jede künstlich dargestellte Magnesia alba wird aus derselben beim Kochen Eisenoxydul gefällt,

---

*) Für den Fall einer Beimengung von MgO, $CO_2 + xHO$ würde natürlich gar kein Einfluss auf die Bestimmung des Aequivalents der *Magnesia* stattfinden.

was durch den Magnesit nicht im Geringsten geschieht, aber sofort eintritt, wenn ihm durch das Trocknen bis zu 230 oder 300° C. Kohlensäure entzogen, also etwas kaustische Magnesia gebildet ist.

War das Mineral bei 230° C. oder gar bei 300° längere Zeit erhalten, so wurde durch Glühen kein Wasser mehr ausgetrieben; es verhielt sich also in dieser Beziehung entschieden anders wie der Magnesit von Snarum.

Die leichte Entwickelung der Kohlensäure aus dem Magnesit bei einer verhältnissmässig so niedrigen Temperatur könnte die Vermuthung erregen, dass man hier eine Einmengung eines leicht zersetzbaren sauren Salzes vor sich habe. Abgesehen von der bisher nicht nachgewiesenen Existens eines solchen Salzes in fester Form, spricht der oben angeführte Umstand (nach Versuch 11) dagegen, dass die Entwickelung der Kohlensäure bei einer niedrigen Temperatur beginnt, dann bald ihre Grenze erreicht, und bei jeder Steigerung von Neuem eintritt, bald auch hier aufhört, um bei einer neuen Steigerung von Neuem zu beginnen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen gewisse wasserhaltige Mineralien, wie Scheerer in einer späteren Abhandlung zeigen wird. Es ist also offenbar eine allgemeine Zerlegung des ganzen Carbonats, welche sich mit jeder höhern Temperatur steigert. Ganz besonders aber wird diess durch die Thatsache einleuchtend, dass, wie Erdmann und Marchand fanden, *sowohl Marmor als isländischer Doppelspath ganz dieselbe Erscheinung zeigen* *).

12. 6,8109 Grm. bei 320° drei Stunden getrocknet, wobei 0,012 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen

3,2574 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure enthielten. Die fremden Beimengungen 0,05 p. C., betrugen 0,0034 Grm. Daraus folgt:

6,8195 reiner Magnesit, und 3,2500 Magnesia.

Aequivalent = 250,38.

13. 11,2991 Grm. bei 300° getrocknet verloren dabei

*) Siehe die Notiz von Erdmann und Marchand. Journ. L, 237. Auch Marmor giebt bei 300° Kohlensäure ab; 24 Grammen lieferten 46 Milligrm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 9 Milligrm. Kohlensäure, oder 0,03 p. C.

0,013 Grm. Kohlensäure, und hinterliessen 5,3949 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure lieferten. Die fremden Beimengungen betrugen 0,006 Grm. darnach sind in 11,3061 Grm. Magnesit 5,3849 Grm. Magnesia enthalten. Aequivalent der Magnesia 250,09.

14. 9,7363 Grm. bei 230° C. getrocknet verloren 0,005 Grm. Kohlensäure. In der gebrannten Magnesia 4,6428 waren 0,003 Grm. Kohlensäure zurückgehalten. Fremde Beimischungen 0,0048 Grm.

Darnach sind in 9,7375 Grm. Magnesit enthalten 4,6350 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia folgt daraus 249,81.

15. 12,3874 bei 230° C. getrocknet gaben dabei 0,0075 Kohlensäure; nach dem Glühen 5,9145 Grm. Magnesia, worin 0,005 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betrugen 0,0062 Grm.

Daraus folgen in 12,3887 Grm. Magnesit 5,9033 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,31.

15. 38,8716 Grm. bei 300° C. getrocknet gaben 0,039 Grm. Kohlensäure ab; der Rückstand nach dem Glühen 18,5716 Grm. enthielt noch 0,015 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betrugen 0,0194 Grm. daraus folgt in 38,8912 Grm. Magnesit 18,5366 Magnesia. Hieraus das Aequivalent der Magnesia 250,44.

17. 32,4113 Grm. bei 230° C. getrocknet, wobei 0,0198 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen 15,4823 Grm. Magnesia mit 0,013 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimischungen betrugen 0,0163. Daraus folgt in 32,4148 Magnesit 15,453 Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,54.

18. 26,5085 Grm. bei 300° C. getrocknet, die dabei 0,027 Grm. Kohlensäure verloren hatten, hinterliessen über der Berzelius'schen Lampe ohne Gebläse geglüht 12,6795 Grm. Diese enthielten noch 0,0218 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimengungen betrugen 0,0132 Grm., daraus folgt 26,5223 Grm. Magnesit und 12,6445 Grm. Magnesia. Das Aequivalent 250,57.

Das Mittel aus diesen sieben Versuchen ist also

250,45

III. Dritte Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

Durch grösste Sorgfalt bei der Auswahl und der Zerkleineng des Magnesits, der zu der nachfolgenden Reihe angewent wurde, war es uns möglich, so reines Material zu erhalten, fast keine Spur einer fremden Beimengung entdeckt wer konnte.

34,646 Grm. enthielten noch nicht ganz 0,003 Grm. an eselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, Kalkerde fehlte vollkomen; Alkalien konnten durchaus nicht aufgefunden werden. e Beimengungen wurden daher mit 0,009 p. C. in Rechnung zogen.

19. 4,2857 Grm. bei 300° C. getrocknet hatten verloren 006 Grm. Kohlensäure; nach dem Glühen blieben 2,0450 rm. zurück, in denen noch 1 Milligrm. Kohlensäure enthalten ar. Die fremden Beimengungen betrugen 0,0004 Grm. Demch waren in

4,2913 Grm. kohlensaurer Magnesia enthalten 2,0436 Magsia.

Daraus das Aequivalent 250,03.

20. 27,8128 Grm. bei 230° C. getrocknet hatten bereits verren 0,0183 Grm. Kohlensäure und hinterliessen 13,2730 Grm. agnesia. Diese enthielt noch 0,0166 Grm. Kohlensäure. Die emden Beimengungen betrugen 0,0025 Grm. Daraus folgt in 7,8286 Grm. Magnesit 13,2539 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,08.

21. 14,6065 Grm., welche beim Trocknen bei 280° C. beits 0,014 Grm. Kohlensäure abgegeben hatten, gaben 6,9755 agnesia, welche noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthielten. Die emden Beimischungen betrugen 0,0013 Grm. Daraus folgt in 4,6192 Grm. Magnesit 6,9692 Grm Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,52.

22. 18,2969 Grm. hatten beim Trocknen bei 280° C. bereits rloren 0,0132 Grm. Kohlensäure; geglüht hinterliessen sie ,7364 Grm. Die Veunreinigungen betrugen 0,0016 Grm. Daraus lgt 18,3085 Magnesit und 8,7237 Magnesia.

Daraus das Aequivalent der Magnesia 250,29.

Das Mittel dieser vier Versuche ist 250,23.

Die Versuche mit dem Snarumer unreinen und wasserhaltigen Magnesit gaben im Mittel 253,22 für das Aequivalent der Magnesia (Vers. 1—4). Dass diese Zahl zu hoch sein musste, war aus der Zusammensetzung der Beimengungen ersichtlich; die Natur derselben konnte durchaus nicht so genau ermittelt werden, dass man diesen ersten Versuchen ein anderes Gewicht hätte zuerkennen dürfen, als dass sie bewiesen, das Aequivalent der Magnesia müsste niedriger sein als 253.

Die Versuche 5 und 6 gaben, obwohl unsicher, die Zahl 250,86.

Der Versuch 7, mit einem reinen Magnesit von Snarum angestellt, gab 250,70.

Die Versuche 8—11 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene Kohlensäure nachträglich bestimmt wurde, gaben nach der Correction 250,60.

Die Versuche 12—18 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene und die beim Glühen zurückgebliebene Kohlensäure direkt bestimmt wurde, gaben 250,45.

Die Versuche 19—22 mit dem reinsten frankensteiner Magnesit gaben endlich 250,23.

Die letzten eilf Versuche verdienen natürlich das meiste Zutrauen, sie gaben im Mittel 250,34 für das Aequivalent.

Alle Wägungen sind unmittelbar berechnet; sie erleiden eine kleine Veränderung, wenn sie auf das Vacuum reducirt werden *).

Nach H. Rose ist das spec. Gewicht der Magnesia im heftig geglühten Zustande 3,644. Mohs hat das der kohlensauren Magnesia zu 3,06 gefunden; mit Berücksichtigung dieser Zahlen muss das Magnesia-Aequivalent von 250,34 um 0,15 vermindert werden; so dass es sich zu 250,19 feststellt.

Alle Fehler, welche in der Bestimmung gemacht sein können, sind der Art, dass das Aequivalent zu hoch gefunden sein musste, sie bestehen ohne Zweifel in den geringen fremden Beimengungen des angewendeten Materials. Eine sehr geringe Beimischung von Alkalien, die, wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden sind, nicht mehr abgeschieden werden können, mussten wie eine jede andere Basis, welche mit Kohlensäure vereinigt im

*) Poggend. Ann. LXXIV, 439. Dies. Journ. XLIV, 226.

ıesit enthalten sein konnte, die eigentliche Zahl für das
ivalent erhöhen, so dass es ohne Zweifel der Wahrheit
nahe kommt, wenn man 250, O = 100, oder 20, H = 1
las Aequivalent der Magnesia annimmt. Das Aequivalentvo-
n wird dann gleich 68,6.

Die Magnesia besteht demnach aus:	40	Sauerstoff
	60	Magnesium.
Die kohlensaure Magnesia aus:	47,619	Kohlensäure
	52,381	Magnesia.
Die schwefelsaure Magnesia aus:	66,667	Schwefelsäure
	33,333	Magnesia.

LVI.

;ydation von Graphit und Diamant auf nassem Wege.

Von

R. E. Rogers und *W. B. Rogers*,
Professoren an der Universität von Virginien.

(Rep. of the 18. meeting of the British association for the advancement of sc.)

Das Verfahren der Verfasser gründet sich auf die Thatsache,
eine Mischung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefel-
ɘ, wenn sie in grossem Ueberschusse mit sehr fein zertheilten
ıhit zusammengebracht wird, den Kohlenstoff schnell und
ommen in Kohlensäure verwandelt. Die Verf. haben ihre
.ode seit 1847 zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit
constanten und genügenden Resultaten benutzt. Der Appa-
ɔesteht aus einer tubulirten Retorte, an welche eine lange
ırcalciumröhre angefügt wird, um die Feuchtigkeit zurück-
ılten, im Liebig'schen Kaliapparate und einigen Uförmigen
ren mit Kalkstücken, deren letzte mit einem Aspirator in Ver-
lung gesetzt ist. Der Hals der Retorte ist aufwärts gerichtet
wird kühl gehalten, um das Uebergehen von salpetersauren
ıpfen in das Chlorcalcium zu verhüten.

Der Graphit muss auf das Feinste zertheilt werden, dies ge-
schieht am besten durch Reiben desselben mit der 30fachen Menge
an reinem Quarzsand. Auf diese feine Zertheilung kommt es
wesentlich an. 6 Gran Graphit auf gewöhnliche Weise gerieben er-
forderten 12 Stunden zur vollständigen Oxydation, während die-
selbe Menge mit Kieselerde fein gerieben in 30 Minuten oxydirt
waren.

Bei 6 Gran Graphit wendet man eine Retorte von etwa
Cub. Zoll Inhalt an. Der Graphit wird mit 500 Gran gepulver-
tem doppelt chromsauren Kali gemischt, die Mischung in die
Retorte gebracht, dann zuerst 1 Cub. Zoll Wasser und dann
5 Cub. Zoll concentrirte Salpetersäure zugesetzt. Bei mässiger
Erwärmung mit der Lampe beginnt die Reaktion. Am Schlusse
wird der Tubulus der Retorte geöffnet und mittelst des Aspira-
tors Luft durch den Apparat gesaugt.

Um zu zeigen wie übereinstimmende Resultate das Verfahren
giebt, führen die Verfasser an, dass 6 Gran eines natürlichen
Graphits einmal 20,79 Gran, in einem andern Versuche 20,8,
ein künstlicher in einem Versuche 16,58 Gran, in einem andern
16,63 Gran Kohlensäure gab.

Die Resultate stimmten mit dem durch Verbrennen und Be-
stimmung der Asche erhaltenen genau zusammen. Der Graphit
war vorher durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure und
Glühen von kohlensauren Salzen und organischen Substanzen
befreit worden.

Die Verfasser haben versucht diese Methode zur Bestim-
mung des Kohlenstoffs von Steinkohlen zu benutzen. Bei den
trocknesten Anthraciten stimmten die Resultate gut überein,
wenn aber die Kohle eine flüchtige Kohlenstoffverbindung ent-
hält, so wird diese ohne Oxydation vermöge der hohen Tempe-
ratur ausgetrieben. Bei Coaks giebt das Verfahren übereinstim-
mende und genaue Resultate.

Auf gleiche Weise lässt sich die Oxydation von Diamant be-
wirken, nur erfolgt dieselbe viel langsamer. Die erste Bedin-
gung ist die feinste Zertheilung des Diamants durch Reiben des
Pulvers mit feinem Kieselsand. Ein Gran des Edelsteins reicht
zu mehreren Versuchen. Die Verfasser haben deutlich die Oxy-
dation bei $\frac{1}{11}$ Gran nachgewiesen. Bei $\frac{1}{2}$ Gran nimmt man
eine Retorte von 15 Cub. Zoll Inhalt. Statt des Liebig'schen

rats und den Kaliröhren nimmt man Röhren oder Fläschchen Kalkwasser. Da der Process langsam vor sich geht, so t man viel von dem Oxydationsmittel, z. B. auf ½ Gran ant, 500 Gran doppeltchromsaures Kali und 4 Cub. Zoll efelsäure. Um unabhängig zu sein von einer kleinen Menge lensäure, welche die Materialien liefern könnten, werden e zuerst gemischt, so dass der zuerst entweichende Sauer- f die Kohlensäure mit fortnimmt. Man prüft das Gas durch kwasser, erst wenn es rein ist, wird der Diamant zugeschüt- Die Oxydation erfolgt sehr langsam. In einem Versuche de ¼ des angewendeten Diamants durch die Mischung oxy-, in einem zweiten Processe wurde von dem ausgewasche- Rückstand wieder ebenso viel oxydirt, selbst ein dritter Ver- h gab noch Kohlensäure.

Um die Oxydation mit einem Male zu beendigen wird es thig sein, den Diamant noch feiner zu zertheilen oder viel hr von den oxydirenden Materialien anzuwenden. Jedenfalls die Thatsache neu, dass der Diamant auf nassem Wege bei er 180—230° C. nicht übersteigenden Temperatur oxydirt erden kann.

LVII.

Analysen von weichem Eisen durch Cementation von Gusseisen erhalten, so wie von kalt- und rothbrüchigem Eisen.

Von

W. A. Miller.

(Report of the eighteenth Meeting of the British Association for the advancement of sc.)

Das Erz, aus welchem das Eisen dargestellt worden war, t der braune Lancashirer-Blutstein aus der Nachbarschaft von lverstone, er wird mit Holzkohle verschmolzen. Die Artikel, lche weich gemacht werden sollen, sind nach dem Gusse ise, sehr hart und spröde von krystallinischem Bruche. Die

ıpt entdeckte er, ausser den gewöhnlichen Bestandthei-
Eisens, Kohle und Silicium, nur Spuren von Calcium
Phosphor. Letzterer betrug 0,0114 p. C.; der Schwe-
p. C. Er glaubt, dass auch dieses Eisen Spuren von
nthalte.

Staffordshirer Eisen.

	Rothbrüchig.	Kaltbrüchig.
Spec. Gew.	7,426	7,921
Kohlenstoff	0,245	0,275
Silicium	0,232	0,288
Kupfer	0,000	0,041
Schwefel	0,016	Spur
Phosphor	0,011	0,337
Calcium	Spur	—
Kalium	Spur	Spur.

LVII.

se des Düngers und die Rolle des- n bei der Ernährung der Pflanzen.

Von

E. Soubeiran.

(Schluss der S. 305 abgebrochenen Abhandlung.)

Zweite Abhandlung.

Analyse einiger Düngerarten.

zweite Abtheilung meiner Abhandlung handelt von der
nsetzung einiger Düngerarten, und obgleich sich dieser
ıd nicht eigentlich an die von der landwirthschaftlichen
aft gestellte Frage anschliesst, ist er der letzten doch
nd.

Düngerart ist in der That ein zusammengesetztes Nah-
el, von welchem ein jeder Bestandtheil denselben Zweck
ich die Ernährung der Pflanzen. Der Humus ist darin als
ıliche Nahrungssubstanz enthalten; ausserdem steht
unter dem Einflusse der anderen Bestandtheile, welche
zu seiner Bildung beitragen, oder ihn in denjenigen

Zustand der Löslichkeit versetzen, in welchem er nur von den Pflanzen aufgenommen werden kann.

Dieser zweite Theil meiner Arbeit, der nur einer praktischen und speciellen Anwendung fähig zu sein scheint, hat ein allgemeines Interesse gewonnen. Ich werde zeigen, dass durch die Anwendung einer fehlerhaften Methode zur Bestimmung des Stickstoffs falsche Resultate erlangt worden sind, so wie eine ungenaue Aequivalententafel. Ich will ferner nachweisen, dass der Zustand, in welchem der Stickstoff in dem Dünger enthalten ist, nicht gehörig gewürdigt worden ist. Es ist keineswegs gleichgültig, ob der Stickstoff in Gestalt verweslicher thierischer Substanzen oder in Gestalt von löslichen Ammoniaksalzen oder von unlöslicher phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde in dem Dünger enthalten ist. Dieser Unterschied ist nur ein einziges Mal von Jacquemont bei der Analyse von Poudrette beachtet worden, ein Fehler in der Analyse aber liess ihn falsche Schlüsse ziehen.

Es ist ein grosser Irrthum, den Werth einer Düngersorte durch seinen Gehalt an Stickstoff ausdrücken zu wollen, da die nach diesem Principe aufgestellten Aequivalente in keinerlei Weise wirkliche Aepuivalente sind. Es ist unbedingt nothwendig, die Salzsubstanzen, die Ammoniakverbindungen und ihre eigenthümliche Constitution, die animalische Substanz und ihre grössere oder geringere Veränderlichkeit in Betracht zu ziehen. Ich habe schon hervorgehoben, dass die Gegenwart des Humus die Zersetzung der verweslichen Substanzen moderirt, die physischen Bedingungen des Bodens verbessert, Ammoniak fixirt und den Pflanzen eine substantielle Nahrung darbietet.

Der Dünger, welcher nach der Theorie der beste ist, würde derjenige sein, der zu gleicher Zeit eine gewisse Quantität lösliche Erd- oder Alkalisalze, Ammoniakverbindungen, stickstoffhaltige animalische Substanz, welche durch allmähliche Zersetzung jeden Tag eine gewisse Menge kohlensaures Ammoniak erzeugt, schon fertig gebildeten Humus und in Zersetzung begriffenes Pflanzengewebe enthält. Alle diese Substanzen finden sich besser als anderswo in dem gegohrenen Stalldünger. Diese Düngerart hat demnach eine unbestreitbare Superiorität vor jedem anderen Dünger.

Bei der Düngeranalyse sind drei Hauptbestandtheile zu be-

ımen, diese sind: Die Menge des Humus oder derjenigen ›stanz, die Humus zu bilden vermag, die Natur und das Verniss der Salze, und die Menge der stickstoffhaltigen Subnz.

Ehe ich die Zusammensetzung der Düngersorten, die von : analysirt wurden, angebe, will ich im Allgemeinen einige eile des von mir angewendeten analytischen Verfahrens beıreiben.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung des Stickffs erstreckt sich auf den Stickstoff der animalischen Subnz und auf den der Ammoniaksalze. Der erstere wird nach r Methode von Varrentrapp und Will bestimmt, wobei ın, wenn man will, die Bestimmung des Stickstoffs als Amniumplatinchlorid, durch Sättigen der Säure ersetzen kann.

Bei den Ammoniaksalzen muss man denjenigen Stickstoff, r von den löslichen, durch einfaches Waschen ausziehbaren lzen herrührt, unterscheiden von dem, der in der sehr we; löslichen phosphorsauren Ammoniak - Talkerde enthalten ist. tztere Verbindung bleibt sehr häufig in dem Boden zurück d wird von der Pflanze nur allmählich und nach Bedürfniss sorbirt. Der Versuch musste sich demnach zuerst auf die ıschwässer des Düngers erstrecken, während bei einem anren Versuche der ausgewaschene Dünger mit salpetersäurehalem Wasser zusammengebracht wurde, um die phosphorsaure ımoniak-Talkerde aufzulösen. Die weitere Ausführung ist übens bei beiden Flüssigkeiten dieselbe. Als Beispiel diene die stimmung des Stickstoffs der Ammoniaksalze in der Poudrette n Montfaucon.

100 Theile dieser Poudrette verloren bei 100° 28 Theile ısser.

Neue 100 Grm. der Poudrette werden in ein tarirtes Ges gebracht, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und rauf Salpetersäure zugesetzt, so dass die Flüssigkeit nach ölf Stunden Contakt noch stark sauer reagirt. Darauf setzt ın Wasser zu, so dass die ganze Flüssigkeit 400 Grm. beträgt, ırt um und lässt absetzen. 100 Grm. dieser Flüssigkeit reisentiren 25 Grm. Poudrette.

Darauf werden 200 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit abgossen und in eine graduirte Probirröhre gebracht. Die

Flüssigkeit wird mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und sodann Wasser hinzugefügt, bis das Volumen der Flüssigkeit 300 Kubikcentimeter beträgt. Man filtrirt darauf 200 Kubikcentimeter ab, welche 33,3 Grm. Poudrette repräsentiren. In diese Flüssigkeit giesst man eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so dass die Flüssigkeit eine deutlich alkalische Reaktion zeigt; es entsteht ein weisser Niederschlag. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird durch den Tubulus in eine Glasretorte gebracht, die damit höchstens ⅓ angefüllt sein darf. Die Retorte wird vermittelst einer Spirituslampe erhitzt. Der Hals taucht in ein Probirglas, in welchem sich 10 Kubikcentimeter nicht rauchende Chlorwasserstoffsäure mit der acht bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt befinden. Der Hals taucht dergestalt in die Säure, dass jede Blase nur durch die Flüssigkeit entweichen kann. Wenn die Operation sich ihrem Ende nähert, muss man Acht haben, dass der Hals der Retorte nur sehr wenig in die Flüssigkeit taucht; auf diese Weise kann die Flüssigkeit nie in die Retorte zurücksteigen.

Nach einer halben Stunde ist aus der Flüssigkeit in der Retorte vollständig alles Ammoniak ausgetrieben. Alsdann trennt man die Retorte von dem Probirglase und vermeidet dabei jeden Verlust an Säure.

50 Kubikcentimeter dieser Säure bringt man in ein gläsernes Gefäss, setzt einige Tropfen Lackmustinktur hinzu, und sättigt darauf die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer klaren und titrirten Lösung von Zucker-Kalk. Da nur der zehnte Theil der Säure angewendet worden ist, so müssen die beobachteten Resultate mit 10 multiplicirt werden. Diese von Péligot vorgeschlagene acidimetrische Flüssigkeit ist sehr bequem, insofern sie eine Lösung eines kaustischen Alkalis bildet, dessen sättigende Kraft die Luft nicht verändert; sie hat vor den kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten ferner den Vorzug, dass der Sättigungspunkt auf die genaueste Weise angegeben wird.

Bestimmung der phosphorsauren Salze. Ich bediente mich der Methode von Fresenius verbunden mit der von Raewsky, da die Asche der Düngerarten fast immer eine gewisse Menge Thonerde und Eisenoxyd enthält, wodurch die Analyse erschwert wird. Seitdem diese Arbeit veröffentlicht worden ist, habe ich

ch aber durch direkte Versuche überzeugt, dass diese Metho-
n ein zu geringes Resultat geben. Nach dem Verfahren von
ewsky entzieht sich stets eine kleine Menge phosphorsau-
Thonerde der Einwirkung des mangansauren Kalis; bei der
thode von Fresenius bleibt immer ein Theil der phosphor-
uren Ammoniak-Talkerde in den Flüssigkeiten in Lösung. Da-
is folgt, dass bei allen diesen Bestimmungen die Menge der
osphorsäure etwas zu gering ausfällt. Uebrigens kenne ich
n allen bis heute publicirten Methoden keine, die mir genü-
nde Resultate gegeben hätte. Eine sichere Methode zur Be-
immung der phosphorsauren Salze ist mithin noch zu ent-
ckeln.

Es scheint mir am bequemsten zu sein, die Phosphorsäure
ets in Form von Knochenerde auszudrücken. Es ist diess ihr
wöhnlicher Zustand in der Erde und in den Vegetabilien. Ob-
eich die Zusammensetzung des phosphorsauren Kalkes der
nochen nicht absolut constant ist, entfernt sich dieselbe doch
ır wenig von der des Phosphates $PO_5 + 3CaO$.

Poudrette von Montfaucon.

Es sind mir nur zwei Analysen der Poudrette bekannt. Die
ne derselben ist von Boussingault und Payen, die den
ickstoffgehalt des feuchten Düngers auf 1,56 p. C. (2,67 p. C.
trocknen Dünger) angeben. Die andere Analyse ist von Ja-
remont, welcher den Stickstoff als schwefelsaures Ammoniak
stimmte und festzustellen suchte, dass die eine Hälfte 3,6 in
stalt von Ammoniaksalzen, die andere Hälfte (3,26) als Be-
ndtheil der thierischen Substanz darin enthalten sei. Die Ge-
mmtmenge des Stickstoffs ist nach dieser Analyse 1,9. Die
lze sind hauptsächlich phosphorsaures Ammoniak, phosphor-
urer Kalk und kohlensaures Ammoniak. Letzteres macht $\frac{7}{8}$
r Ammoniaksalze aus. — Es waltet hier sicher ein Irrthum
, der seinen Grund in der von Jaquemont befolgten feh-
rhaften Methode hat. Er betrachtete alles Ammoniak, das sich
ihrend des Erhitzens der Poudrette bis auf 250—300° ent-
ickelte, als kohlensaures Ammoniak, das als solches in dem
inger präexistire; ich werde aber nachweisen, dass ein gros-
r Theil desselben von einer doppelten Zersetzung zwischen

. ... und den verschiedenen Ammoniaksalzen

... einer Poudrette, die ich selbst in Mont-
...ctober 1847 von einem Haufen, der eben
... ...ähren aufs Feld verladen wurde, genommen
... ...udrette war noch warm. Sie wurde in ein Ge-
... ...en und schon den folgenden Tag in Arbeit ge-

... ...ntes Gewicht wurde in einem Luftbade bei 45°
... is kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Der Verlust
... von Wasser herrühren konnte, betrug 28—30 p. C.
... ...udrette von Montfaucon enthält demnach, so wie sie
... ...mern verabfolgt wird, in 100 Theilen:

	Stickstoff.	Ammoniak.
...stoffhaltige Substanz	1,18	1,440
...phorsaure Ammoniak-Talkerde	0,36	0,440
...liche Ammoniaksalze	0,24	0,293
	1,78	2,173.

...hlensaures Ammoniak ist nur in sehr kleiner Menge in
... Poudrette enthalten.

Ich bemerke, dass die von mir in der Poudrette gefundene ... Stickstoff wenig von der von Boussingault und Payen angegebenen differirt. Das Resultat dieser Chemiker ist aber zu corrigiren, da die Flüssigkeit des in der Poudrette präexistirenden kohlensauren Ammoniaks, eben so diejenige Quantität dieses Salzes, die durch die gegenseitige Zersetzung des Ammoniaksalzes und des kohlensauren Kalkes entsteht, nicht berücksicht wurde. Einen grösseren Unterschied fand ich bei dem Wasser. Boussingault und Payen fanden 41 p. C. Ich 32 p. C.; die von mir analysirte Poudrette war aber zu einer andern Zeit von Montfaucon geholt worden.

100 Theile Poudrette hinterliessen 59,5 p. C. Asche (entsprechend 43 p. C. der feuchten Poudrette). Diese Asche enthielt in 100 Theilen:

Lösliche Alkalisalze	1
Kohlensauren Kalk	9
Schwefelsauren Kalk	9
Phosphorsäure	8

100 Theile Asche der Poudrette von Montfaucon entsprechen 223 Theilen frischer Poudrette, welche 15,30 phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält. Von den 8 Theilen Phosphorsäure

führten 4,28 von der phosphorsaurem Ammoniak-Talkerde und 0,72 von anderen phosphorsauren Salzen her.

Die Poudrette bestand, so wie sie den Abnehmern den 6. Nov. 1847 überliefert wurde, aus:

Wasser	280
Organischer Substanz	290
Löslichen Alkalisalzen	4,3
Kohlens. Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat	nicht bestimmte Menge
Kohlensaurem Kalk	38,7
Schwefelsaurem Kalk	38,7
Phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	65,5
Phosphorsaurem Kalke bestimmt als Knochenerde	34,6
Erde	248,2
	1000,0.

Ich habe eben das relative Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen gegeben, was bei der Bestimmung des Werthes eines Düngers von grosser Wichtigkeit ist, da die stickstoffhaltigen Substanzen keineswegs gleich wirken. Die löslichen Ammoniaksalze werden schnell absorbirt; sie laufen aber Gefahr zum grösseren Theil von dem Regen fortgeschwämmt zu werden. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ist von dem günstigsten Einflusse, was durch die Versuche von Boussingault ausser allen Zweifel gesetzt worden ist. Die Wirksamkeit dieser Verbindung rührt her von der geringen Löslichkeit und der langsamen Zersetzung, die vielleicht die Kalktheile des Bodens auf ihn ausüben. Was die thierische Substanz anbelangt, so ist sie in der Poudrette in geringer Menge vorhanden; ihre Zersetzung beginnt erst im Monat Mai, zu welcher Zeit die durch die Poudrette hervorgebrachte Wirkung sich mit neuer Kraft äussert.

Die Poudrette unterstützt die Ideen Liebig's, der bekanntlich den Salzsubstanzen die hauptsächlichste Wirkung des Düngers zuschreibt. Der Poudrette fehlt aber etwas sehr wesentliches, namentlich die anhaltende Wirkung, weil in ihr keine organische Substanz enthalten ist. Die Poudrette kann nicht für wiederholte Ernten genügen und der Boden würde bald erschöpft sein, wenn der Stalldünger nicht abwechselnd mit der Poudrette angewendet würde.

Stalldünger.

Durch die Güte des Herrn Philippar erhielt ich eine Quantität Dünger von einem Haufen, der soeben auf's Feld ge-

bracht werden sollte. Der Dünger war reif; er hatte jedoch noch nicht diejenige Beschaffenheit, welche die Landwirthe mit dem Namen *beurre noir* zu bezeichnen pflegen. Zu Grignon stellt man diesen Dünger durch Mengen des Mistes aus Pferdeställen, Kuhställen, Schäfereien und Schweineställen dar. Dieser Mist wird in Haufen gebracht und diese Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche befeuchtet.

Der Dünger verliert im Luftbade 69,4 p. C. von seinem Gewichte. 100 Theile frischer Dünger entsprechen demnach 30,6 p. C. trocknem Dünger; 100 Theile trockner Dünger hingegen 3,26 Theilen frischem Dünger.

Um die in den Ammoniaksalzen enthaltene Menge Stickstoff zu bestimmen, wurden 500 Grm. frischem Dünger mit Wasser behandelt, das mit Salpetersäure angesäuert worden war, nämlich:

	Grm.
Wasser und Säure	1,000
Wasser des Düngers	347
Wasser	1,347.

600 Grm. dieser Flüssigkeit, 222 Grm. frischem Mist entsprechend, wurden mit essigsaurem Bleioxyd behandelt, und die Gesammtmenge der Flüssigkeit auf 800° Kubikcentimeter gebracht. Das Ammoniak wurde vermittelst kohlensaurem Ammoniak in 400 Kubikcentimetern Flüssigkeit, welche 111 Grm. frischem Dünger entsprechen, bestimmt. Der Versuch gab 0,257 Grm. Stickstoff oder 0,231 p. C.

Darauf wurde das Ammoniak in dem gewaschenen Dünger bestimmt. Es ergaben sich an löslichen Ammoniaksalzen 0,167 p. C.

Das Resultat beträgt demnach auf 100 Theile frischen Dünger

Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	0,167
Stickstoff der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde	0,064
	0,231.

Um den Stickstoffgehalt der thierischen Substanz zu erfahren, wurde 500 Grm. frischer Dünger im Luftbade getrocknet, darauf mit Wasser und Salpetersäure, essigsaurem Bleioxyd u. s. w. behandelt. Die Stickstoffmenge betrug in dem trocknen Dünger 0,52 p. C.

Derselbe trockne Dünger wurde vermittelst eines Gemenges von Kalk und Natron analysirt. Er lieferte in 100 Theilen

292 Grm. Stickstoff. Zieht man den Stickstoff der Ammoniakze ab, so hat man 4,292—0,52=3,772 p. C. Stickstoff der erischen Substanz. In dem feuchten Dünger beträgt diese nge in der That nur 1,16 p. C.

100 Theile frischer Dünger von Grignon enthielten:

Stickstoff der thierischen Substanz	1,160
Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	0,167
Stickstoff der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde	0,064
Gesammtmenge des Stickstoffs	1,391.

100 Theile frischer Dünger enthalten wie schon angegeben ,4 Theile Wasser; 100 Theile trockner Dünger hinterliessen Theile Asche. 100 Theile dieser Asche entsprechen demnach 0 Theilen trocknem und 791 Theilen frischem Dünger. 100 eile dieser Asche enthielten:

Lösliche Alkalisalze	6
Kohlensauren Kalk und Talkerde	12
Schwefelsauren Kalk	9
Phosphorsäure	4,20

100 Theile Düngerasche, entsprechend 791 Theilen frischem inger, enthalten 9,1 Theile phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, s 2,59 Theilen Phosphorsäure entspricht. Von den 4,20 m. Phosphorsäure, die in der Asche gefunden wurden, hrten 2,54 von der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, d das Uebrige, nämlich 1,66, entsprechend 3,61 von der Knoenerde her.

Der frische Dünger von Grignon enthält demnach in 1000 eilen:

Wasser	694
Organische Substanz	192
Lösliche Alkalisalze	8,75
Kohlensauren Kalk und Talkerde	17,50
Schwefelsauren Kalk	13,13
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	11,50
Phosphorsaure Salze, hauptsächlich phosphorsauren Kalk	4,65
Erdige Substanzen	66,47
	1000,00.

Die Stickstoffmenge beträgt mithin 13,36, nämlich:

Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	1,67
Stickstoff der phosphors. Ammoniak-Talkerde	0,64
Stickstoff der organischen Substanz	11,60
	13,91.

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, dass der von mir tersuchte Dünger von Grignon weit reicher als der von Boussingault und Payen untersuchte ist, der im feuchten Zustande

nur 0,41 p. C. Stickstoff und 10 p. C. Wasser mehr als der von mir untersuchte Dünger enthielt. Es ist aber ganz natürlich, dass Düngersorten von verschiedenem Ursprunge, oder von verschiedenen Zeiten der Gährung, grosse Differenzen in der Zusammensetzung zeigen müssen. Jedoch muss ich bemerken, dass durch die von Boussingault und Payen angewendete Methode der Stickstoffgehalt zu niedrig ausfallen musste. Ich fand durch meine Versuche, dass der Stickstoffgehalt in den frischen Ammoniaksalzen 0,231 p. C. beträgt; nachdem aber dieser Dünger getrocknet worden ist, beträgt die Menge desselben nur noch 0,16. Ich habe gezeigt, dass diese Differenz das Resultat der Zersetzung der Ammoniaksalze durch den kohlensauren Kalk ist. Ich kann nicht angeben, wie hoch sich dieser Verlust bei dem von Boussingault und Payen analysirten Dünger belaufen hat, das ein Verlust statt fand, ist sicher, und durch denselben fiel das Aequivalent der Düngerarten zu niedrig aus. Ich habe schon angegeben, dass dieser Verlust bei der Poudrette stattgefunden hat; es ist einleuchtend, dass dasselbe auch von jeder anderen gegohrenen Düngerart gilt. Aus diesen allen folgt, dass die Aequivalententafel in mehreren ihrer Theile modificirt werden muss. Diese Tabelle könnte füglich wegfallen oder in der Weise modificirt werde, dass sie nur noch als Ausdruck der vergleichenden Menge Stickstoff, die in den Düngerarten enthalten ist, gilt. Auf diese Weise verliert diese Tabelle allerdings einen grossen Theil ihrer Wichtigkeit, sie gibt aber so nicht mehr zu Irrthümern Anlass. Der Stickstoff ist nämlich nur eins von den nutzbaren Elementen des Düngers und der Werth eines Düngers ist nicht allein durch seinen Stickstoffgehalt, wohl aber durch die Form, in welcher der Stickstoff in dem Dünger enthalten ist, da diese den grössten Einfluss ausüben kann, bedingt. Er wirkt nicht auf gleiche Weise, wenn der Stickstoff einen Bestandtheil einer verweslichen organischen Substanz, oder salziger Bestandtheile ausmacht.

Pferdefleisch.

Das von mir analysirte Fleisch stammte aus der Abdeckerei von Aubervilliers. Die geviertheilten Pferde werden unter einem höheren Drucke in verschlossenen Gefässen der Einwirkung des *Dampfes* ausgesetzt. Das Fett wird dadurch ausgeschieden, aber

gleicher Zeit wird das Fleisch ausgewaschen, wodurch es ı grössten Theil seiner Salze verliert.

100 Theile trocknes Fleisch verloren bei 100° 10 p. C.

Die Menge des Stickstoffs wurde nach der Methode von .rrentrapp und Will bestimmt. Sie belief sich auf 14,7 C. auf das bei 100° getrocknete Fleisch, 13,23 p. C. auf das ısch des Handels. Die Aschenmenge des käufligen Fleisches trug 5,22 p. C. Diese Asche enthielt 46 p. C. phosphorsau-ı Kalk. Diese bedeutende Menge kommt davon, dass die ıochen der kleinen Thiere, wie der Hunde und Katzen nach m Trocknen mit dem Fleisch gemengt bleiben.

Die Zusammensetzung des käuflichen getrockneten Fleisches n Aubervilliers ist folgende:

Wasser	10
Thierische Substanz	84,78
Phosphorsaure Erde	2,40
Erdige Substanzen	2,82
	100,00.

Das Pferdefleisch ist in Folge seines Mangels an Alkalien, nentlich an Ammoniaksalzen ein zu wenig erhitzender Dünger. rch Vereinigung mit Ammoniaksalzen oder mit Poudrette rde derselbe an Werth zunehmen.

Pferdeblut.

Das analysirte Blut war ebenfalls aus der Abdeckerei von bervilliers. Das in Fässern aufgefangene Blut wird dasselbst rch einen Dampfstrom coagulirt und sodann an der Luft ge-cknet.

Beim Trocknen verliert es 17 p. C. Wasser. Der Stick-ff wurde als Ammonium-Platinchlorid bestimmt; die Menge sselben betrug 18 p. C. von dem bei 100° getrockneten Blute d 15 p. C. von dem Blute, so wie es in den Handel kommt.

100 Theile bei 100° getrocknetes Blut hinterliessen 6 Th. che. Diese Asche enthält alle unorganischen Salze des Blutes e Menge der Phosphorsäure betrug 3 p. C.

100 Theile Blut des Handels enthalten:

Wasser	17
Thierische Substanz	78
Phosphorsauren Kalk	0,33
Verschiedene Salze und erdige Substanzen	4,67
	100,00.

Torf.

Wenn die Zersetzung der Holzfaser unter Wasser auf die Weise vor sich geht, dass die Luft nicht beliebig zutreten kann, so enthält der Rückstand einen Ueberschuss an Wasserstoff und bildet das weisse faule Holz (*pourri planc*) Liebig's, das die Formel $C_{33}H_{27}O_{24}$ hat. Der auf dem Grunde von Sümpfen sich bildende Torf soll das Resultat einer ähnlichen Zersetzung sein. Eine Analyse von Regnault zeigte darin einen Ueberschuss an Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass das Wasser ohne Einwirkung auf den Torf ist, dass die Alkalien einen Theil davon auflösen und sich dabei braun färben, dass die Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, diese Lösung fällen, und dass endlich der Niederschlag alle Charaktere des aus der Dammerde ausgezogenen Humus hat.

Es ist ferner bekannt, dass der Torf, den seine sauren Eigenschaften unfruchtbar machen, durch Aussetzen an die Luft, [illegible] Mengen mit alkalischen Substanzen, wie Kalk und [illegible] endlich, indem man denselben die ammoniakali-[illegible] des Düngers [illegible] lässt, fruchtbar wird. [illegible] der Torf dem Humus [illegible] Widerspruch mit der ih-[illegible].

[illegible] einer Torfart aus der Ge-[illegible] reagirte sauer. Einhoff [illegible] einem Gehalte an Es-[illegible] glaubt, dass [illegible] herrühre. Es ist ge-[illegible] Auswaschen, dem [illegible] nicht entzogen

[illegible] dert. Ich liess [illegible] vom 16 Au-[illegible] Berührung, ohne dass [illegible] und ohne dass [illegible]

[illegible] behandelt, so wird dasselbe [illegible] das Wasser durch Ammoniak, so [illegible] Farbe an. An der Luft geht

Farbe der Flüssigkeit in eine dunkelbraune über. Ich be-
:htete frischen Torf mit Ammoniak und brachte denselben in
e Glocke über Quecksilber. Die Absorption des Sauerstoffs
g ausserordentlich schnell vor sich, und wurde dann langsa-
r, nach Verlauf von zwei Monaten war noch eine kleine Menge
ıerstoff übrig, die nicht absorbirt worden war. In Bezug auf
Wasser, die Luft, die Säuren und die Alkalien verhält sich
Torf genau wie die Dammerde.

Wird Wasser mit Torf zusammengebracht, so tritt keine
·bung ein, mit Ammoniak entsteht eine nur wenig gefärbte
ssigkeit. Wenn man alles Lösliche durch fortgesetztes Wa-
ıen entfernt und von Neuem Luft und Ammoniak einwirken
st, so färbt sich die Flüssigkeit von Neuem. Behandelt man
n Torf zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, darauf mit Ammoniak,
erhält man sogleich und ohne dass der Zutritt der Luft noth-
ndig ist, eine dunkelbraune Lösung, in welcher Säuren einen
chlichen Niederschlag erzeugen.

Der Torf enthält also eben so wie die Dammerde nur we-
; freien Humus; die Chlorwasserstoffsäure macht allen an
lk gebundenen Humus frei. Der Rückstand enthält eine Sub-
nz, die unter Mitwirkung der Luft und der Alkalien sich sehr
nell verändert. Der aus dem Torf ausgezogene Humus hat
rigens dieselben Eigenschaften wie der Humus der Dammerde.

Der Torf wirkt ebenso conservirend wie die Dammerde.
ı nahm 100 Grm. getrocknetes Pferdefleisch, befeuchtete und
rliess es sich selbst. Es entwickelten sich bald alle Zeichen
r lebhaftesten Fäulniss. Eine gleiche Quantität befeuchtetes
isch mengte ich mit der sechsfachen Gewichtsmenge frischem
rf und die Zersetzung trat nur allmählich ein. Die thierische
ɔstanz zersetzte sich langsam und bildete mit dem Torf eine
·bindung, welche keineswegs den unerträglichen Geruch des
lenden Fleisches zeigte, sondern vielmehr den Geruch gäh-
ıden Düngers entwickelte.

Regnault fand in einer Torfart 57—58 Kohlenstoff,
—6,1 Wasserstoff, 30—32 Sauerstoff. Ich erhielt aus dem
rf von Mennecy 54,6 Kohlenstoff und 49 Wasser, also über-
ıüssigen Wasserstoff. Ich analysirte dieselbe Torfart, nach-
m ich dieselbe mit siedendem Alkohol und Aether ausgezo-
n hatte; die Analyse gab:

Kohlenstoff	53,5
Wasserstoff	5,4
Stickstoff	2,4
Sauerstoff	38,7

Es fand demnach ein kleiner Ueberschuss an Wass
in Bezug auf den Sauerstoff statt.

Eine Portion Humus, die aus diesem Torf vermittels
moniak ausgezogen worden war, wurde mit Alkohol und .
erschöpft, und darauf bei 100° getrocknet. Er gab 1(
Asche und 96 p. C. organische Substanz. Letztere gab b
Analyse:

Kohlenstoff	54,00
Wasserstoff	4,64
Stickstoff	2,40
Sauerstoff	38,96

Durch Veränderung der Darstellung des Humus des '
habe ich in der Zusammensetzung desselben dieselbe Di
gefunden, als in der der Dammerde.

Dieser Humus hat genau dieselben Eigenschaften w
Dammerde. Ich habe in keiner Beziehung einen Unte
finden können. Versichern kann ich, dass er ebenso vo
haft auf die Vegetation einwirkt. Ich säete Bohnen in eine
lich zusammengesetzte Erde, die frei von organischen Su
zen war, zu welcher ich aber etwas schwefelsauren Kal
etwas phosphorsauren Kalk gesetzt hatte. Ich theilte dies
in zwei Theile und säete in einen jeden der beiden Theil
nen. Als sich die Blätter entwickelt hatten, befeuchtete i
Tage, den einen Theil mit einer Lösung von humussaure
moniak den anderen Theil mit einer Lösung von humus
Kalk, der aus Torf dargestellt worden war. Beide veg
gut, am besten aber derjenige Theil, der mit humussaure
befeuchtet worden war.

Wenn es wahr ist, dass der Torf faules Holz mit über
sigem Wasserstoff enthält, so muss nach der Weise, wi
der Torf gegen Wasser und Alkalien verhält, das faule
bald in kohlige Dammerde übergeführt werden. Berücks
man den Nutzen des Humus bei der Vegetation, so mus
bedauern, dass der Torf, der in manchen Gegenden so
vorkommt, nicht öfter als Zusatz zu anderen Düngemitte
setzt wird. Auf zweckmässige Weise durch den Einflus

. und der Alkalien verändert, würde der Torf zweifelsohne ı Ackerbau wichtige Dienste leisten können.

Einigen Beobachtern zu Folge enthält die Torfasche nie-s phosphorsaure Salze, und man glaubt, dass die Ursache es Mangels davon herrühre, dass der Torf das Resultat ei- sauren Gährung, inmitten des Wassers sei, wodurch alle sphorsauren Salze ausgewaschen werden. Berzelius aber l in einer Torfart phosphorsaure Salze. Ich zeigte die Gewart derselben in dem Torfe von Mennecy, in welchem sie rdings in kleiner Quantität vorhanden sind:

Aus vorstehender Abhandlung lassen sich folgende Schlüsse ıen:

1. Die Holzfaser verwandelt sich an der feuchten Luft in nus, wobei sich zugleich Kohlensäure bildet, die von den Wur-ı der Pflanzen absorbirt werden kann.

2. Die Menge des Kohlenstoffs in dem Humus der Damm-e und der Düngerarten überschreitet niemals 56—57 p. C. ist diess die äusserste Grenze, welche durch die Zersetzung der lzfaser bei Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit erreicht rden kann.

3. Reiner Humus enthält 2,5 p. C. Stickstoff, die zu sei-r Zusammensetzung wesentlich zu gehören scheinen.

4. Der Humus wird an der Luft kaum verändert.

5. Der Humus ist im Wasser kaum löslich, wohl aber st er sich in Verbindung mit Kalk. Das hauptsächlichste Agens iner Lösung ist aber das kohlensaure Ammoniak, das ebenso f den freien Humus als auf den Humus in der Kalkverbindung twirken kann.

6. *Der löslich gewordene Humus wird von den Wur-ı der Pflanzen absorbirt. Er dient direkt zur Nahrung Vegetabilien.*

7. Der Humus übt ferner auf die Vegetation insofern eine tige Einwirkung aus, als er die Feuchtigkeit und das Am-iak aus der Luft anzieht und zurückhält, die Lösung des phorsauren Kalkes befördert, die physischen Eigenschaften Bodens verbessert, und endlich die Zersetzung der verwes-n thierischen Substanzen moderirt und regulirt.

8. Der bei Zutritt der Luft, durch Kalk oder alkalische stanzen veränderte Torf hat alle Eigenschaften der Damm-

erde. Der Torf ist ausserordentlich fähig auf die Vegetation günstig einzuwirken, sobald er mit Salzsubstanzen, wie mit Chlormetallen und schwefel- und phosphorsauren Salzen der Alkalien und Erden, die in dem Torf gewöhnlich fehlen, gemischt worden ist.

9. Der beste Dünger ist derjenige, der zu gleicher Zeit Erd- und Alkalisalze, Ammoniaksalze, verwesliche thierische Substanz, fertig gebildeten Humus und in der Umwandelung begriffene Pflanzenüberreste enthält.

10. Bei der Düngwerthsbestimmung einer Düngerart muss man nicht nur die bei der Analyse erhaltene Menge Stickstoff, sondern auch die Form berücksichtigen, in welcher der Stickstoff in dem Dünger enthalten ist. Es ist zu unterscheiden ob der Stickstoff herrührt von Ammoniaksalz, von verweslicher thierischer Substanz, ob er sich in dem Dünger als löslicher Ammoniaksalz oder als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde befindet.

11. Alle bis jetzt angestellten Analysen von gegohrenen Düngerarten sind fehlerhaft, weil der Verlust, der während des Trocknens durch die Einwirkung des kohlensauren Kalkes auf die Ammoniaksalze stattfand, nicht in Erwägung gezogen würde. Daraus folgt, dass die Tabellen, welche den Stickstoffgehalt in den Düngersorten ausdrücken, nur Annäherungen geben.

12. Der vergleichende Werth der Düngerarten kann nicht ermittelt werden, wenn man nichts als den Stickstoff bestimmt, weil eines Theils die stickstoffhaltigen Substanzen nicht die einzigen wirksamen Bestandtheile sind, anderen Theils der Werth eines Düngemittels zum Theil von dem Zustande abhängt, in welchem der Stickstoff darin enthalten ist. Daraus geht die Unmöglichkeit hervor, eine Aequivalententabelle für die Düngerarten zu entwerfen.

13. An diese Beobachtungen schliesst sich die sehr interessante von Mulder an, nach welcher der Humus den Stickstoff der Atmosphäre condensirt und in Ammoniak umwandelt.

LIX.

Ueber die Bildung von Ammoniak bei der Berührung von porösen Körpern mit atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. 5. Deel. p. 404.*)

Allgemein wurde noch vor Kurzem angenommen, dass der Stickstoff, wenn er sich im freien Zustand befindet, keine Verbindungen eingehen kann. Dieses indifferente Verhalten des Stickstoffs wäre dann von grossem Einflusse für das Pflanzen- und Thierleben. In der Agricultur ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob der Stickstoff der Atmosphäre durch den Boden in die Pflanze übergehen kann. Ich hatte nochmals Gelegenheit zu beobachten, dass der Stickstoff mit Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens zu Ammoniak zusammentreten kann.

Bringt man in ein Glasgefäss, das mit Luft angefüllt ist, etwas Eisenfeile und Wasser und klemmt an den Hals des verschlossenen Gefässes ein rothes Lackmuspapier ein, so bemerkt man bald, dass das Papier in Folge von entstandenen Ammoniak gebläut wird. Auf ähnliche Weise entsteht überall Ammoniak, wo Stickstoff mit Wasserstoff in *statu nascenti* zusammentritt; auf ähnliche Weise ist auch das Ammoniak in der Ackererde vorhanden, welches sich stets bildet, wenn der in dem Boden freigewordene Wasserstoff mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Das durch den Regen dem Boden zugeführte Ammoniak der Atmosphäre ist nur ein kleiner Theil von der in dem Boden enthaltenen Quantität.

Seit dem Bekanntwerden der Bildung des Ammoniaks auf die angeführte Weise, haben sich neue Beiträge gegen die Ansicht gefunden, nach welcher der Stickstoff ein indifferenter Körper sei. Namentlich hat Desfosses nachgewiesen, dass der Stickstoff der Atmosphäre bei hoher Temperatur unmittelbar mit Kalk zu Cyan zusammentreten kann. Possoz und Boissière bereiten auf ähnliche Weise gelbes Blutlaugensalz im

Grossen, indem sie den Stickstoff der Luft anstatt des Stickstoffs der bisher angewendeten animalischen Stoffe zur Fabrikation anwenden, welche letztere für unerlässlich zur Darstellung des Blutlauchensalzes erachtet wurde. Bei dieser Fabrikation wird die atmosphärische Luft über glühende Kohlen geleitet, um den Sauerstoff in Kohlenoxydgas zu verwandeln, und das Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas darauf über eine bis zur Weissglühbitze erbitzte Mischung von Pottasche und Holzkohle geführt. Die Cyankalium enthaltende geglühte Masse wird mit Wasser und natürlichem kohlensaurem Eisenoxydul (Spatheisenstein) ausgekocht, und durch diese erhält man gelbes Blutlaugensalz. Possoz bereitet nach dieser Methode täglich 2000 Pfund dieser Verbindung.

Unlängst ist auf eine andere Bildungsweise des Ammoniaks aus dem Stickstoffe der Luft aufmerksam gemacht worden. Dieselbe findet statt, wenn reines Schwefelwasserstoffgas und reine atmosphärische Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohle zusammen kommt, die vorher mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet worden ist.

Ich habe Herrn Altheer ersucht, die darauf bezüglichen Versuche zu wiederholen, deren Resultate in Folgenden enthalten sind.

Bei diesen Versuchen bediente man sich eines groben Pulvers, bestehend aus Holzkohle und Bimstein. Beide Körper wurden mit Chlorwasserstoffsäure, darauf mit Wasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht und sodann in einen Glasballon gebracht, so dass derselbe damit zur Hälfte angefüllt wurde. Das Gemenge in dem Ballon wurde darauf mit destillirtem Wasser befeuchtet, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, und der Ballon in ein bis auf 30—40° erhitztes Wasserbad gestellt. Der Ballon war mit einem Kork verschlossen, in dem drei Oeffnungen befindlich waren. Durch die eine Oeffnung ging eine Trichterröhre, durch die beiden andern zwei Glasröhren, welche bis in das Gemenge von Bimstein und Kohle führten. Durch die eine derselben wurde etwas atmosphärische Luft, durch die andere Schwefelwasserstoffgas in den Ballon geleitet. Beide waren vorher mit concentriter Schwefelsäure gewaschen worden. Auf diese Weise wurde der Versuch 3—4 Stunden lang fortgesetzt. Die bei dem Versuch angewendeten Substanzen (Wasser,

ıwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure) waren vorher auf Ammok geprüft worden. Die Luft des Ortes, an welchem der Verh angestellt wurde, enthielt keine Spur von Ammoniak.

I. Versuch.

0,12 Pfund *) Holzkohle befeuchtet mit
0,5 „ Wasser und
0,025 „ Chlorwasserstoffsäure.

Zu gleicher Zeit mit Schwefelwasserstoff hindurchgeführt 10 bikdecimeter atmosphärische Luft.

Nachdem der Versuch 3—4 Stunden lang fortgesetzt wora war, wurde die Kohle auf ein Filtrum gebracht und mit sieıdem Wasser ausgewaschen. Das sauer reagirende Filtrat rde in einer Retorte mit vorgelegtem Kolben zur Trockne vernpft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit rde mit Platinchlorid gefällt und aus dem Gewichte des Plasalmiaks die Menge des Ammoniaks berechnet:

Es wurden erhalten 0,404 Grm. Platinsalmiak
entsprechend 0,0308 Grm. Ammoniak.

II. Versuch.

0,3 Pfund Holzkohle
0,35 „ Wasser
0,07 „ Chlorwasserstoffsäure.

Auf gleiche Weise mit Schwefelwasserstoff 10 Kubikdeıeter atmosphärische Luft hindurchgeführt.

Es wurde kaum eine Spur Ammoniak erhalten.

III. Versuch.

0,3 Pfund Holzkohle
0,35 „ Wasser
0,07 „ Chlorwasserstoffsäure.

Auf gleiche Weise mit Schwefelwasserstoff 10 Kubikdeciter atmosphärische Luft hindurchgeführt.

Es wurden erhalten 0,698 Grm. Platinsalmiak
entsprechend 0,053 Grm. Ammoniak.

Beim Glühen hinterliess der Platinsalmiak 0,315 Grm. Pla-, entsprechend 0,054 Grm. Ammoniak.

*) Ein niederländisches Pfund (Pond) ist einem Kilogramm gleich.
Der Uebersetzer.

IV. Versuch.

0,41 Pfund Bimstein
0,35 „ Wasser
0,07 „ Chlorwasserstoffsäure.

Schwefelwasserstoff mit 10 Kubikdecimetern Luft auf dieselbe Weise durchgeleitet.

Es wurden gefunden 0,547 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,042 Grm. Ammoniak.

Beim Glühen hinterliess der Platinsalmiak 0,26 Grm. Platin, entsprechend 0,044 Grm. Ammoniak.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass das Ammoniak sich auf eine bisher noch nicht bekannte Weise aus dem Stickstoff der Atmosphäre bilden kann, wenn dieselbe mit Wasserstoff in *statu nascenti* in Berührung kommt. Wenn Schwefelwasserstoffgas bei Gegenwart von porösen Körpern mit atmosphärischer Luft zusammenkommt, so bildet sich nach Dumas aus dem Sauerstoff der Luft und dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs Schwefelsäure. Der dabei freigewordene Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs bildet dabei mit dem Stickstoff der Luft Ammoniak, das sich mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure verbindet. Wahrscheinlich ist die Chlorwasserstoffsäure nicht nothwendig, da jedenfalls die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure ausreichend ist.

LX.

Ueber die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Der Verfasser hatte vor einiger Zeit eine Methode angegeben, nach welcher man mit mehr Genauigkeit und Sicherheit als nach den bisherigen Methoden die unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen quantitativ bestimmen kann.

ber auch diese zeigte bei der Ausführung noch mehrere Män-
el. Der Verfasser schlägt daher eine neue oder vielmehr eine
eränderung der früher vorgeschlagenen Methode vor, nach wel-
her gute und sichere Resultate erhalten werden können.

Nach dieser veränderten Methode werden die organischen
ubstanzen, wie auch bei der ältern, bei gelinder Hitze verkohlt.
ie verkohlte Substanz wird dann in einem Porzellantiegel vor-
ichtig fein gerieben und mit 20 bis 30 Grammen Platinschwamm
uf das innigste gemengt. Diese Menge ist mehr als hinreichend,
nd in Ermangelung so grosser Mengen von Platin kann man
uch bedeutend weniger anwenden, doch geht die Verbrennung
er verkohlten Masse weit leichter und schneller von statten,
venn sie mit sehr vielem Platin gemengt ist. Das Gemenge
ringt man hierauf in eine kleine dünne Platinschale oder besser
uf einen grossen concaven Platindeckel von ungefähr 2 bis $2\frac{1}{2}$
Zoll im Durchmesser, und erhitzt das Ganze über der Spiritus-
ampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, ehe noch das
Gemenge ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen
n zu verglimmen und die Oberfläche des schwarzen Gemenges
überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges vor-
sichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man
die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch
unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Ver-
glimmen statt, sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört je-
des sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe
stärker erhitzt. Da die Verbrennung des ganzen Gemenges nicht
mit einem Male stattfinden kann, so bringt man neue nicht zu
grosse Quantitäten auf den Platindeckel oder in die Schale.

Die erhaltene graue platinhaltige Masse wird in einen Pla-
tintiegel gebracht, und im Luftbade bei einer Temperatur von
120° C. so lange erhitzt, bis sich das Gewicht derselben nicht
mehr verändert. Man kocht sie darauf mit Wasser aus und
wäscht das Ungelöste mit heissem Wasser aus; das Auswaschen
ist in sehr kurzer Zeit beendet.

Die kohlensauren Alkalien in der verkohlten Masse können
bei der Verbrennung zum Theil durch Einwirkung der Kohle,
zum Theil auch durch die der pyro- und metaphosphorsauren
Salze einen grossen Theil ihrer Kohlensäure verloren haben.
Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche hat daher keinen

grossen Werth, da eine grössere oder geringere Menge von gefundener Kohlensäure von mannigfaltigen Umständen abhängen kann. Es wäre wünschenswerth, gemeinschaftlich übereinzukommen, ob man bei Aschenanalysen die gefundene Kohlensäure mit anführen soll oder nicht, um die Resultate der Analysen der verschiedenen Chemiker besser mit einander vergleichbar zu machen.

Der erhaltene wässrige Auszug wird zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse schwach geglüht und ihr Gewicht bestimmt. Der Gang der Untersuchung ist im Wesentlichen ganz derselbe, wie ihn der Verfasser bei der früher von ihm angegebenen Methode vorgeschlagen hatte.

Das mit Wasser ausgezogene Platin wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es wird einige Male damit erhitzt, abfiltrirt und mit heissem Wasser, zu welchem einige Tropfen Salpetersäure gesetzt worden sind, ausgewaschen. Die Lösung enthält Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde, mit Magnesia und mit Eisenoxyd, in welchem sehr häufig Spuren von Mangan sich finden, salpetersaures Kali und Natron (von den alkalihaltigen phosphorsauren Erdsalzen herrührend) und salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Letztere finden sich besonders bei der Untersuchung der Stroharten und sind in der Asche als kohlensaure (oder bei stärkerem Glühen zum Theil als reine) Erden enthalten. Die Auflösung enthält nie Schwefelsäure und Chlor.

Sie wird bis zu einem geringen Volumen abgedampft, doch so, dass noch ein Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden bleibt, und dann mit metallischem Quecksilber behandelt, um auf eine von dem Verfasser früher beschriebene Methode die Phosphorsäure von den Basen zu trennen.

Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure. Man erhitzt es in einer Platinschale mit einer Auflösung von Kalihydrat, filtrirt und wäscht es mit heissem Wasser aus. Aus der alkalischen Auflösung wird die Kieselsäure auf die bekannte Weise erhalten.

Das durch Wasser, Salpetersäure und Kalilösung erschöpfte Platin wird bei 120° C. getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Was es jetzt weniger wiegt, als nach der Verbrennung der Kohle, ist das Gewicht der Asche, weniger der

Quantität von Kohlensäure, die sich, wie schon oben erwähnt wurde, nicht mit Genauigkeit bestimmen lässt.

Hat man die organischen Substanzen, besonders die vegetabilischen, vor der Untersuchung sorgfältig gereinigt, so ist auch nach der Untersuchung das Platin rein, sonst enthält es namentlich Sand und Thon. Dasselbe Platin ist bis jetzt 12mal angewandt worden. Es hat zwar allmählich bedeutend an Volumen abgenommen, doch besitzt es fast noch dieselbe Fähigkeit, die Verbrennung der Kohle zu beschleunigen, wie zuvor. Es kann gewiss noch oft zu demselben Zwecke angewandt werden, endlich aber wird es wohl so dicht werden, dass es bei der ferneren Anwendung die Verbrennung der Kohle nicht mehr begünstigt. Dann muss es aufgelöst werden. Aus der Auflösung wird es durch Chlorammonium gefällt und auf die bekannte Weise wieder in Platinschwamm verwandelt.

Die Verbrennung einer verkohlten organischen Substanz mit Hülfe von Platinschwamm dauert, wenn man ungefähr 100 Grm. der Substanz angewandt hat, 2 bis 3 Stunden, während die Verbrennung der Kohle nach jeder andern Methode bei weiten mehr Zeit in Anspruch nimmt und mit weit grösseren Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Die von dem Verfasser vorgeschlagene Methode erfordert zwar eine bedeutende Menge von Platin; da aber von demselben nichts verloren geht, so ist kein pecuniärer Nachtheil dabei.

Enthält die verkohlte organische Substanz keine kohlensauren Alkalien und Erden, wohl aber neben alkalischen Chlormetallen pyro- oder metaphosphorsaure Alkalien, so kann bei der Verbrennung der Kohle eine mehr oder minder bedeutende Menge von Chlor als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Man verhindert diess, wenn man die organische Materie vor der Verkohlung mit der Lösung einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron behandelt, damit eintrocknet und dann dieselbe verkohlt, was nur in einem Platintiegel stattfinden darf. Nach der Untersuchung wird von dem durch die Analyse erhaltenen Natrongehalte der des angewandten Salzes abgezogen.

LXI.
Ueber die Zusammensetzung der Mennige.

Von

Mulder.

(Scheikundige Onderzoekingen, 5de Deel p. 410.)

Die Zusammensetzung der Mennige wird auf zweierlei Weise ausgedrückt. Nach Dumas ist die Mennige des Handels $PbO_2 + 2PbO$, so dass auf 3 Aeq. Blei 4 Aeq. Sauerstoff kommen; dieser Chemiker betrachtet mithin die Mennige als eine Verbindung des Bleisuperoxydes mit Bleioxyd, deren procentische Zusammensetzung auf folgende Weise ausgedrückt wird

PbO_2	1	34,89
PbO	2	65,11

Nach Winkelblech ist aber die Zusammensetzung der Mennige eine andere. Dieser Chemiker stellte nämlich ein gelbrothes Pulver dar, indem er zu einer Lösung von Bleioxyd in Kali unterchlorigsaures Natron setzte. Dieses Pulver bestand aus Pb_2O_3 und war folglich Bleisesquioxyd. Diese Verbindung nimmt Winkelblech in der Mennige an, so dass, der Ansicht von Dumas entgegen, die Zusammensetzung die folgende ist:

Pb_2O_3	67,45
PbO	32,55

Houtton-Labillardière untersucht einen rothen krystallinischen, aus einem Mennigeofen erhaltenen Körper, der nach dem Behandeln mit Salpetersäure noch $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte an Superoxyd hinterliess; daraus berechnete sich für ihre Zusammensetzung $Pb_2O_3 + 2PbO$, oder $PbO_2 + 3PbO$.

Longchamp endlich untersuchte eine Mennige, die nach der Formel $PbO_2 + 5PbO$, oder, wenn man annimmt, dass darin Sesquioxyd enthalten war, nach der Formel $Pb_2O_3 + 4PbO$ zusammengesetzt war.

Bei Handelsartikeln, deren Zusammensetzung von der Bereitungsart abhängig ist, kann nur im Allgemeinen die am meisten vorkommende Zusammensetzung angegeben werden. Ich hatte mehreremal Gelegenheit, Mennige untersuchen zu müssen. Ihr Werth ist einzig und allein von der Prüfung der Abneh-

r abhängig. Merkwürdigerweise wird eine Mennigesorte in
sser Menge verkauft, von welcher die Abnehmer wissen, dass
mit gemahlenem Bolus verfälscht ist. Der Fabrikant betrügt
n nicht den Abnehmer, wohl aber betrügt letzterer sich
bst.

Es ist deshalb leicht, von dem Fabrikanten reine Mennige
bekommen. Hat nun diese Mennige stets gleiche Zusam-
nsetzung? Wie oben mitgetheilt, findet das Gegentheil statt.
n hierüber einige Sicherheit zu erlangen, suchte ich mir Men-
gesorten aus verschiedenen Fabriken zu verschaffen. Sie wa-
n sämmtlich rein, d. h. sie enthielten ausser Spuren von an-
ren Metallen namentlich von Kupfer, nichts als Blei und Sauer-
ff und eine kleine Menge Kohlensäure.

Es ist wahrscheinlich die Kohlensäure, die zu den so we-
g übereinstimmenden Resultaten Veranlassung gegeben hat.
e Menge derselben braucht nicht gross zu sein, um auf die
sultate der Analyse einen grossen Einfluss auszuüben, wenn
n durch Erhitzen der Mennige und die dabei stattfindende
wichtsabnahme die Zusammensetzung der Mennige zu bestim-
en sucht, da man in diesem Falle die Kohlensäure als Sauer-
ff in Berechnung bringt. Der Gehalt der Mennige an Blei-
peroxyd oder Bleisesquioxyd fällt demnach zu hoch aus.

Die sieben im Folgenden erwähnten Proben waren aus
rschiedenen Fabriken und, wie schon angegeben, reine Mennige.

Herr Vlaanderen erhielt bei diesen vorher getrockneten
ennigsorten durch Glühen folgenden Verlust, der scheinbar dem
uerstoff zuzuschreiben war.

I. 1,817 verlor Sauerstoff 0,036 = 1,98 p. C.
II. 1,869 verlor Sauerstoff 0,042 = 2,25 p. C.
III. 2,120 verlor Sauerstoff 0,047 = 2,22 p. C.
IV. 1,483 verlor Sauerstoff 0,032 = 2,16 p. C.
V. 2,303 verlor Sauerstoff 0,050 = 2,17 p. C.
VI. 2,007 verlor Sauerstoff 0,045 = 2,24 p. C.
VII. 1,434 verlor Sauerstoff 0,037 = 2,58 p. C.

Nach diesem Verluste an Sauerstoff zu schliessen, bestan-
n diese Mennigesorten aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Blei	91,0	90,7	90,7	90,8	90,8	90,7	90,4
Sauerstoff	9,0	9,3	9,3	9,2	9,2	9,3	9,6

Das Mittel der sechs ersten Sorten

Blei	90,8
Sauerstoff	9,2

Es entspricht diess einer stöchiometrischen Verbindung von Blei und Sauerstoff von $7 : 9{,}3 = 21 : 28 = 3 : 4$. Demnach bestanden die sechs ersten Sorten aus

$$Pb_2O_3 + PbO$$

und in 100 Theilen aus

			Theorie.
3 Aeq.	Blei	3883,95	90,7
4 „	Sauerstoff	400,00	9,3
		4283,95	100.

oder aus

1 Aeq.	Bleisesquioxyd	2889,30	67,5
1 „	Bleioxyd	1394,65	32,5
		4283,95	100.

Diese durch Erhitzen der Mennige erhaltenen Resultate sind aber nicht richtig.

Mag man in der Mennige PbO_2 oder Pb_2O_3 annehmen, so steht doch fest, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure aus derselben Bleisuperoxyd (PbO_2) entsteht. Die Menge dieses Superoxydes aus dem beim Glühen der Mennige beobachteten Gewichtsverlust, als durch Sauerstoff hervorgebracht, berechnet, muss aus den erwähnten Sorten folgende Mengen geben:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
29,6	33,6	33,1	32,2	32,4	33,5	38,5.

Diese Quantitäten sind aber viel zu gross. Als dieselben Sorten, wiederum gut getrocknet, mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte digerirt, darauf mit Wasser verdünnt, ausgewaschen, getrocknet und als Bleisuperoxyd gewogen wurden, erhielt ich folgende Resultate:

I. 2,237 Mennige gaben 0,556 PbO_2 entsprechend 24,8.
II. 2,608 Mennige gaben 0,691 PbO_2 entsprechend 26,4.
III. 1,925 Mennige gaben 0,485 PbO_2 entsprechend 25,1.
IV. 2,264 Mennige gaben 0,502 PbO_2 entsprechend 22.
V. 2,606 Mennige gaben 0,476 PbO_2 entsprechend 18,2.
VI. 1,877 Mennige gaben 0,472 PbO_2 entsprechend 25,1.
VII. 2,609 Mennige gaben 0,648 PbO_2 entsprechend 24,8.

Wenn wir IV und V unberücksichtigt lassen, so gaben die

anderen Proben ungefähr dieselbe Menge Superoxyd. Alle diese Sorten waren aus verschiedenen Fabriken, und obgleich ich nicht annehmen will, dass alle Mennigesorten gleiche Zusammensetzung haben, so scheint doch die von mir gefundene häufig vorzukommen.

Berechnen wir ihre Zusammensetzung noch PbO_2, so erhalten wir dafür folgenden Ausdruck:

			Theorie.
PbO_2	1 Aeq.	1494,65	26,3
PbO	3 Aeq.	4183,93	73,7
		5678,60	100,0.

Ist aber Sesquioxyd vorhanden, so ist ihre Zusammensetzung folgende:

			Theorie.
Pb_2O_3	1 Aeq.	2889,30	50,9
PbO	2 Aeq.	2789,30	49,1
		5678,60	100,0.

und der Sauerstoffgehalt ist:

		Theorie.
Pb_4	5178,60	91,2
O_5	500,00	8,8
	5678,60	100,0.

Diese Resultate sind von den durch Erhitzen der Mennige erhaltenen wesentlich verschieden. Aus allen den analysirten Sorten entwickelte sich beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure ein wenig Kohlensäure.

Aus dem Mitgetheilten folgt:

1) Dass man durch Erhitzen der Mennige nicht ihre Zusammensetzung bestimmen kann, da in der Mennige oft eine grössere oder geringere Menge von Bleiweiss (kohlensaures Bleioxyd + Bleioxydhydrat) vorkommt.

2) Dass wenn nicht alle, doch die meisten Mennigesorten des Handels, wie schon Houtton-Labillardière gefunden hat, nach der Formel

$$Pb_4O_5$$

wahrscheinlich $Pb_2O_3 + 2PbO$ zusammengesetzt sind.

LXII.
Ueber die Darstellung von Aetherarten, durch Einwirkung von Kali auf einige Balsame.

Von

E. A. Scharling.

(Mitgetheilt vom Verfasser aus der *Oversigt over det Kongelige danske Viderskab. Selsk. Forh. 1849. 9.*)

Die Formel, welche Fremy für die Zusammensetzung des Cinnameins aufgestellt hat, $C_{54}H_{26}O_8$, kann betrachtet werden als $2(C_{16}H_7O_2) + C_{22}H_{12}O_4$; das erste Glied stellt die Zusammensetzung dar, welche Plantamour für das Cinnamein gegeben, das zweite die des Zimmtäthers, den derselbe aus dem peruviannischen Balsame abgeschieden hat. Da jedoch Plantamour bei seiner Untersuchung Weingeist angewendet hat, so dass man im Zweifel sein konnte, ob nicht dieser die Bildung des Aethers veranlasst haben mochte, so unterwarf ich einen Theil peruvianischen Balsam und 2—3 Theile Kalilauge von 1,3 der Destillation, nachdem das Gemenge 24 Stunden gestanden hatte. Das Destillat bestand aus Wasser und zwei ölartigen Körpern, von denen der eine leichter, der andere schwerer als Wasser war. Der letztere war nach dem Trocknen und Ueberdestilliren eine ganz klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von der Dichte 1,03 (14° C.); ihr Siedepunkt war 205°. Ihr Geruch war gleich nach der Destillation schwach, wurde jedoch beim Stehen gewürzhaft, wie Zimmtäther. In Schnee und Kochsalz abgekühlt bis auf — 15° C. blieb die ganze Masse flüssig.

Die leichte ölige Flüssigkeit kocht bei etwa 180° C.; sie war leichter als Wasser, roch dem Anis ähnlich, schmeckte süsslich aromatisch; bis auf — 15° C. abgekühlt, erstarrte der grösste Theil der Flüssigkeit.

Diese beiden Flüssigkeiten erleiden bei der Destillation eine Veränderung; selbst beim Erwärmen im Oelbade nehmen sie eine schwache weingelbe Farbe an, ehe sie zu kochen beginnen.

Da also diese Flüssigkeiten grosse Aehnlichkeiten darboten mit dem Zimmtäther und dem Peruvin, so suchte ich durch Behandlung derselben mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff ihre Identität nachzuweisen.

Ungeachtet Zeise, der Entdecker der Xanthogensäure, angiebt, dass Aether mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat kein xanthogensaures Kali liefere, so glaubte ich doch, dass dieses Salz sich bilden könne, wenn man zusammengesetzte Aetherarten mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandele.

Da diese Vermuthung sich vollkommen bestätigte bei andern Aetherarten, namentlich bei dem essigsaurem Aether, so behandelte ich beide aus dem peruvianischen Balsam mit Kali gewonnenen Flüssigkeiten, einzeln mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff. Hierbei erstarrten beide Flüssigkeiten; und als nach einiger Zeit eine Probe der Salzmasse zwischen Papier getrocknet, sodann in Wasser gelöst und mit Kupfer- und Bleioxydsalzen geprüft wurde, so entstand gelbes xanthogensaures Kupferoxydsalz und weisses xanthogensaures Bleioxydsalz.

Es kann also kein begründeter Zweifel bleiben, dass jene schwere Flüssigkeit Zimmtäther enthält, die also hier zum ersten Male ohne Anwendung von Weingeist dargestellt worden ist; in wie fern die letztere, leichtere Flüssigkeit Peruvin, oder ein Gemenge von Peruvin und Zimmtäther ist, hoffe ich künftig durch die noch nothwendigen Analysen aufzuklären. Dass Peruvin durch Kali nicht zersetzt wird, kann schwerlich als ein Beweis angesehen werden, dass es kein zusammengesetzter Aether sei; durch seine Zersetzung mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff und durch die dabei gebildeten Stoffe hoffe ich beweisen zu können, ob das Peruvin eine organische Säure enthält, deren Formel nach den älteren, übereinstimmenden Formeln desselben wahrscheinlich $C_{32}H_{19}O_3$ sein würde, während der Peruvin selbst aus $C_{23}H_{19}O_3 + C_4H_5O$ oder $2(C_{18}H_{12}O_2)$ bestände.

Wurde ein Theil peruvianischer Balsam mit 2 Theilen Kalilauge geschüttelt, so schied sich nach 24 Stunden eine ölartige Flüssigkeit ab, Cinnamein, welches auf einer braunen, kalihaltigen Flüssigkeit schwamm. Das Cinnamein, mit pulverisirtem Kali und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, gab ein Salz, welches

xanthogensaures Kali enthielt. Durch Destillation der von dem Cinnamein getrennten kalihaltigen Flüssigkeit wurde nur eine Spur von einem Oele erhalten; das übrige Destillat verhielt sich wie Wasser. Hieraus ergiebt sich also, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Kalilauge eine Absonderung der Verbindung vor sich geht, die sich bei einer passenden Wärme in Aetherarten umwandelt.

Wenn man den Perubalsam mit Wasser destillirt, so erhält man bekanntlich weder Oel noch Aether; da diess darin begründet sein konnte, dass der Siedepunkt des Zimmtäthers zu hoch liegt, so destillirte ich den Balsam theils mit einer Lösung von Kochsalz, theils mit einer von Zinkchlorid. Diese letzte Destillation wurde so ausgeführt, dass ich den Balsam in die kochende Lösung des Chlorzinks allmählig eintropfen liess. Hierbei destillirte ausser Wasser etwas Zimmtsäure über und eine äusserst geringe Menge von zwei braun gefärbten öligen Flüssigkeiten, von denen die eine schwerer, die andere leichter war als Wasser. Beide rochen brenzlich, und gaben beim Kochen mit Wasser nach dem Erkalten eine bedeutende Menge Zimmtsäurekrystalle. In dem Destillat konnte kein Zimmtäther entdeckt werden.

Unterwarf man den Perubalsam der trocknen Destillation, so wurden verschiedene ölige Flüssigkeiten erhalten, welche eine grosse Menge Zimmtsäure enthielten; ausserdem Wasser. Die beim Abkühlen auskrystallisirende Zimmtsäure wurde auf einem Filtrum gesammelt, und die davon abgelaufene Flüssigkeit über Chlorcalcium getrocknet, überdestillirt, und sodann mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandelt. In dem Gemenge ward keine Spur von Xanthogensäure entdeckt. Darauf wurde ein Theil Perubalsam mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt; die Masse wurde zur Trockne eingedampft, unter Zusatz von trocknem kohlensaurem Natron und das Gemisch der trocknen Destillation unterworfen. Die hierbei gewonnenen Produkte waren im Aeussern denen der trocknen Destillation des Balsams für sich, ähnlich; aber es fanden sich, durch geeignete Behandlung, Spuren von Xanthogensäure.

Nach diesen Versuchen *kann man nicht annehmen, dass*

der Perubalsam fertiggebildeten Zimmtäther enthalte, dass sich dieser jedoch durch Einwirkung starker Alkalien bilde.

Wie bekannt hat E. Simon bei seinen Untersuchungen über den flüssigen Storax einen Stoff angegeben, den er Styracon nannte; ich fand nun, dass, wenn man den flüssigen Storax auf dieselbe Weise behandelt wie den peruvianischen Balsam, man sogleich ein Destillat erhält, welches beim Stehenlassen einen Körper abscheidet, der die von Simon für das Styracon angegebenen Eigenschaften besitzt. Ausserdem löst er sich in Weingeist von 84° Tr. auf.

Bei der Behandlung des Styracons mit pulverisirtem Kali und Schwefelkohlenstoff, bildete sich unter andern xanthogensaures Kali. Ich vermuthete darnach, dass das Styracon einen zusammengesetzten Aether enthält, mit dessen genauerer Untersuchung ich beschäftigt bin.

Aus Mangel an Styrol untersuchte ich nur das Verhalten des Benzols gegen Kali und Schwefelkohlenstoff, wobei sich jedoch kein xanthogensaures Kali bildete.

Darauf wurde Capaivabalsam mit kaustischem Kali behandelt, und sodann der Destillation unterworfen. Ich erhielt sogleich eine grosse Menge eines Oels, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm. Nachdem das Wasser zurückgegeben und von Neuem überdestillirt war, betrug die gesammelte Menge Oel etwa 10 Loth; das erhaltene Wasser ungefähr viermal soviel. Es war 1 ℔ Balsam und 1½ ℔ Kalilauge von 1,27 spec. Gew. angewendet worden. Das Oel war mit dem im Handel vorkommenden Capaivaöl identisch; bei Behandlung derselben mit Kali und Schwefelkohlenstoff zeigte sich nicht die Bildung von Xanthogensäure.

Da übrigens die Capaivasäure nicht flüchtig ist, so habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben, durch ein abgeändertes Verfahren aus diesem Balsam mittelst Kali einen Aether zu erhalten.

Als venetianischer Terpenthin auf ähnliche Weise behandelt wurde, erhielt man eine ölige Flüssigkeit, welche mit Chlorcalcium oder Kalk ausgetrocknet, von gepulvertem Kali nicht verändert zu werden schien. Die Farbe der Flüssigkeit blieb mehrere Stunden nach dem Zusatz des Kalis unverändert, und man bemerkte während der Mischung keine Temperatur-Erhöhung. Durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Schütteln bildete sich

nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse, so dass nach und nach die ganze Mischung zu einer Gallerte erstarrte, welche nach 24 Stunden auf das Filter gebracht wurde. Als der grösste Theil der flüssigen Masse abgelaufen war, wurde der ölige Theil zwischen Papier abgepresst. Ein Theil der so erhaltenen Salzmasse wurde getrocknet und in Wasser aufgelöst; ein anderer Theil wurde mit Aether geschüttelt, um alles Harz und Oel daraus zu entfernen. Der Aether wurde abfiltrirt, und die auf dem Filtrum gesammelte Salzmasse getrocknet, und gleichfalls in reinem Wasser gelöst.

Beide Auflösungen brachten mit Kupferchlorid sogleich einen braunen Niederschlag hervor, der jedoch nach einiger Zeit gelb wurde. Mit salpetersaurem Bleioxyde wurde ein hellgelber Niederschlag erhalten, und mit verschiedenen anderen Salzen ähnliche Reaktion wie mit Xanthogensäure, indessen hatten alle diese Niederschläge eine etwas dunklere Farbe.

Diess Verhalten liess vermuthen, dass durch die Einwirkung des Kalis auf den venetianischen Terpenthin ein Aether erzeugt worden sei. Der Siedepunkt des Destillats war ungefähr 153° C.; die Dichtigkeit 0,87. Die Löslichkeit in Weingeist von 93° Tr. war gleich der des gewöhnlichen Terpenthinöls.

Dieses Verhalten stimmt so nahe mit dem des gewöhnlichen Terpenthinöls überein, dass die Vermuthung, die Flüssigkeit sei ein Aether, fort fällt; dagegen war es wahrscheinlich, dass das Oel, durch Destillation des venetianischen Terpenthins mit Wassers erhalten, gleiche Reaktionen gegen Kali und Schwefelwasserstoff zeigen würde, wie das oben angeführte durch Kali erhaltene. Der hierüber angestellte Versuch bestätigte diess; nun wurde gewöhnliches Terpenthinöl geprüft, welches frisch rectificirt und von Wasser befreit war, das Resultat war im Ganzen dasselbe. Aus reinem Terpenthinöl kann also mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff eine Verbindung erzeugt werden, welche grosse Aehnlichkeit mit der Xanthogensäure hat. Damit jedoch dieser Körper entstehen kann, dazu ist durchaus nothwendig, dass das Kalihydrat gehörig geschmolzen sei; so wie es im Handel vorkommt, ist es noch zu wasserhaltig. Nicht die ganze Menge des Terpenthinöls kann in die Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat übergeführt werden. Mit der Erzeugung derselben scheint es sich ähnlich zu verhalten

vie mit der des Terpins, indem auch nur ein Theil des Oels n diese neue Verbindung übergeht.

Uebrigens bemerke ich hierbei, dass ungeachtet man gefunden haben will, dass jedes reine Terpenthinöl aus $C_{10}H_8$ bestehe, und der Siedepunkt und das spec. Gewicht davon gleich sei, doch das Oel des venetianischen Terpenthins von dem gewöhnlichem in mehrerer Hinsicht verschieden ist; so wird das letztere bei der Einwirkung des Kalis schnell gefärbt, was bei jenem nicht der Fall ist. Das Oel des venetianischen Terpenthins polarisirt das Licht nach links; jedoch ist um die violette Farbe zu erhalten, nur eine Umdrehung von 25° erforderlich. Ebenso verhielt sich eine gesättigte Auflösung von salzsaurem Dadyl in Weingeist, welches aus diesem Oel bereitet worden war.

Gewöhnliches Terpenthinöl polarisirt gleichfalls das Licht nach links; erfordert jedoch um den violetten Strahl zu erhalten, eine Drehung von 67 bis 70°. Ebenso verhält sich sowohl eine gesättigte alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsauren Dadyls aus demselben, als auch der Rest des Oels, aus dem Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung ausgeschieden hatte.

Wenn man das Terpenthinöl länger und schlecht aufbewahrt hat, so wirkt das Kalihydrat um so stärker darauf ein. Es tritt dann zuweilen eine Wärmeentwickelung von mehr als 60° ein, wobei sich eine braune gallertartige Masse bildet, welche in hohem Grade, der Erzeugung der der Xanthogensäure ähnlichen Verbindung widersteht. Selbst wenn man kürzlich rectificirtes und durch Kalk entwässertes Terpenthinöl anwendet, so erhält man doch meist ein viel dunkleres Präparat, als wenn man das Oel des venetianischen Terpenthins benutzt. Lässt man die entstandene Salzmasse, welche in der Regel theils freies Kali theils Schwefelkalium enthält, an der Luft liegen, so wird sie heller und liefert mit Kupferoxydsalzen einen Niederschlag, der schneller gelb wird. Aus Terpin, Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat habe ich nicht die xanthogenartige Verbindung erhalten können, ob es mit Terpinol glücken wird, habe ich noch nicht untersuchen können. Ebenso werde ich künftig noch das Verhalten anderer ätherischen Oele prüfen. —

Mittlerweile geht aus dem Angeführten hervor, dass meh-

rere frühere Erfahrungen über einige dieser Gegenstände, welche vereinzelt dastanden, nun in einem allgemeinen Zusammenhang sich zeigen, und dass die Untersuchungen von Zeise über die Alkohol-Xanthogensäure eine grössere Wichtigkeit erhalten, indem die Wechselwirkung zwischen Kali, Schwefelkohlenstoff und kohlenwasserstoffhaltigen Körpern sich nicht auf wenige Verbindungen, sondern auf ganze Klassen erstreckt.

Dass die angeführten Untersuchungen zur Entwickelung umfassenderer Aetherbildungstheorien dienen werden, kann wohl nicht bezweifelt werden.

Literatur.

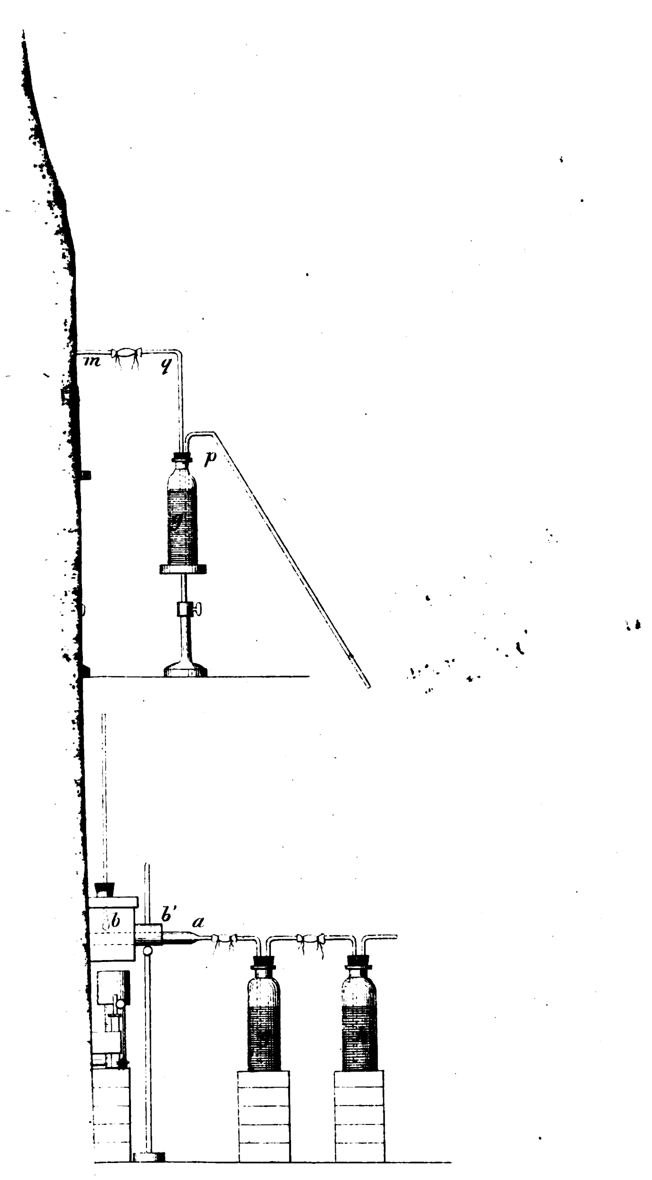
Lehrbuch der Chemie von Otto Linné Erdmann. Vierte völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Erste Lief. Bogen 1—24. (Enthält die unorganische Chemie. Die zweite und letzte Lief. (organische Chemie) erscheint vor Schluss des Jahres.) Leipzig 1850. Verlag von J. A. Barth.

Die unorganische Chemie, ein Grundriss für seine Vorlesungen an der Artillerie- und Ingenieur-Schule zu Berlin. Von Dr. G. Werther. Erste Abtheilung: Die unorganische Chemie mit Ausnahme der zur Artillerie- und Ingenieur-Technik gehörigen Gegenstände. Berlin. Druck und Verlag von G. Reimer. 1850.

Commentar zur Preussischen Pharmacopoe, nebst Uebersetzung des Textes. Von Dr. F. Mohr pp. Sechste Lief. Braunschweig bei F. Vieweg und Sohn. 1850.

Ueber die Maassanalysen, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsprodukte, wie Pottasche, Soda, Chlorkalk, Braunstein, Säuren, Arsen, Chrom, Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Silber u. s. w. Von Dr. H. Schwarz, Privatdocenten der Chemie an der Universität zu Breslau. Mit Holzschnitten. Braunschweig Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1850.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer, herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1849. Erstes Heft. (Ausgegeben am 29. Juni 1850.) Zweites Heft. (Ausgegeben am 31. Aug. 1850.) Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung. 1850.


m
q
p
b
b'
a


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

LXIII.
Einige allgemeine Bemerkungen über den polymeren Isomorphismus.

Von
Th. Scheerer.

Die erste Veranlassung zur Aufstellung des polymeren Isomorphismus wurde durch die Beobachtung gegeben, das 1 Atom Talkerde durch 3 Atome Wasser isomorph ersetzt werden kann. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Beobachtung gründet sich zunächst auf die Sauerstoff-Verhältnisse einer grossen Anzahl wasserhaltiger Talksilikate. Durch die im vorigen Hefte d. J. p. 385 enthaltenen Bestimmungen des Atomgewichtes (chemischen Aequivalents) der Magnesia sind wir in den Stand gesetzt, diese Sauerstoff-Verhältnisse mit einem grösseren Grade der Genauigkeit zu berechnen, als diess bisher der Fall war. Da zugleich die Atomgewichte des Eisens (Svanberg) und der Kalkerde (Erdmann und Marchand) in neuerer Zeit mit grosser Schärfe bestimmt wurden, so bleibt von den Hauptbestandtheilen der natürlich vorkommenden Talksilikate nur noch die Kieselerde als ein Körper übrig, dessen Atomgewicht einer Revision bedürftig erscheint. Marchand und ich hatten bereits auch hierauf unser Augenmerk gerichtet, ohne dass es uns jedoch bisher gelungen wäre, eine vollkommen sichere Methode zu dieser Bestimmung ausfindig zu machen. Da es inzwischen aus zahlreichen analytischen Daten hervorzugehen scheint, dass die von Berzelius für die Kieselerde ermittelte Atomgewichtszahl sich erheblich von dem wahren Werthe entfernt, und da es ausserdem unter den gedachten Bestandtheilen jetzt bloss die Kieselerde allein ist, die mit einem etwas schwankenden Atomgewichte auftritt, so kann hierdurch bei der Berechnung der Sauerstoff-Verhältnisse von Talksilikaten höchstens nur ein constanter,

mit der vorhandenen Menge der Kieselerde proportionaler Fehler entstehen.

Eine noch wesentlichere Bedingung für die möglichst scharfe Ermittelung dieser Sauerstoff-Verhältnisse, als es die genaue Kenntniss der betreffenden Atomgewichte ist, bildet die richtige analytische Methode zur Zerlegung wasserhaltiger Talksilikate. In einem bald erscheinenden Aufsatze werde ich darthun, dass in dieser Hinsicht früher zahlreiche und grosse Fehler begangen worden sind, wodurch eine beträchtliche Anzahl älterer Analysen für unseren Zweck unbrauchbar gemacht wird. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, habe ich mich seit mehr als drei Jahren der Arbeit unterzogen, diese Analysen mit möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen zu wiederholen. Als erfreuliches Resultat haben sich hierbei Sauerstoff-Verhältnisse herausgestellt, welche den Anforderungen des polymeren Isomorphismus mit so gut wie mathematischer Schärfe entsprechen.

Es ist nicht meine Absicht, diese analytischen Arbeiten bereits in dem vorliegenden Aufsatze der Oeffentlichkeit zu übergeben. Theils wünsche ich sie noch zu vermehren, theils auch gedenke ich dieselben mit einigen — einstweilen noch unbeendeten — Beobachtungen auszustatten, welche ausserhalb des Kreises der chemischen Analyse liegen. Ueberdiess wage ich nicht mit einer so umfassenden Arbeit hervorzutreten, bis ich versichert sein kann, dass das betreffende Publikum in den Stand der richtigen Beurtheilung gesetzt ist. Bei der in jetziger Zeit nach so vielen Richtungen ausgedehnten wissenschaftlichen Thätigkeit, bei der grossen Reichhaltigkeit der wissenschaftlichen Ernte, unter deren Fülle sich die Speicher zahlreicher Journale beugen, ist es selbst für die Forscher specieller Fächer oftmals von Schwierigkeit, den Entwickelungen einzelner Thatsachen und Theorien zu folgen. Ueber den polymeren Isomorphismus in specie ist seit etwa 5 Jahren so viel pro et contra geschrieben worden, dass sich der eigentliche Courswerth desselben an der wissenschaftlichen Börse nur schwierig, noch schwieriger aber der wahre Werth desselben daraus entnehmen lässt. Ich glaube daher dem hierbei interessirten Publikum einen Dienst zu erweisen, wenn ich, sowohl zur sachgemässen Würdigung des Aelteren, als auch zur richtigen Auffassung des Neuen, eine

ırze geschichtliche Darstellung der bisherigen Entwickelung des ›lymeren Isomorphismus zu geben versuche.

Im Jahre 1846 publicirte ich in einigen Aufsätzen*) die sten Grundzüge des polymeren Isomorphismus, welche zuchst auf meinen Untersuchungen des Cordierit, Aspasiolith und rpentin basirt waren, ausserdem aber in der Zusammensetzung hlreicher anderer Talkerdesilikate Unterstützung fanden. Schon mals erachtete ich es zur Entscheidung über die Richtigkeil ›iner Theorie für nothwendig, das Atomgewicht der Talkerde, ›lches von Berzelius = 258,14 gefunden worden war, einer ederholten Bestimmung zu unterwerfen, als deren Resultat sich erst die Zahl 250,97, später 251,33 ergab**). Zugleich achte ich hierbei darauf aufmerksam (l. c. LXVIII, 376), dass ırch diese erhebliche Erniedrigung des Magnesia-Aequivalents e Sauerstoff-Proportionen mehrerer der talkerdereichsten, wasrhaltigen Silikate den Anforderungen meiner Theorie noch geıuer entsprächen, als diess mit Zugrundelegung des Berzeus'schen Atomgewichtes der Fall war***). Bei späterer, näerer Durchsicht aller bis dahin zu Gebote stehenden Analysen ierhergehöriger Mineralien ergaben sich zu Gunsten dieser heorie noch viele neue Thatsachen, die ich in zwei Abhandıngen****) publicirte. Darauf zerlegte ich ein Mineral, welches ich in einer Eisensteingrube bei Arendal in Norwegen aus dem rubenwasser absetzt†) und dessen Zusammensetzung nur mit

---

*) Pogg Ann. LXVIII, 319. Ueber eine eigenthümliche Art der somorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreiche spielt. — bendaselbst S. 376. Chemische Constitution der wasserhaltigen Magesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie. — Ebendaselbst S. 81. Bemerkungen über das Hydrat des kohlensauren Kalkes.

**) Pogg. Annal. LXIX, 535. Ueber das Atomgewicht der Talkrde nebst Beobachtungen über die polymere Isomorphie. — Ebendaselbst .XX, 407. Nachtrag zur Bestimmung des Atomgewichtes der Talkerde.

***) In Betreff des jetzt von Marchand und mir ermittelten Atomewichtes = 250 gilt diess in noch höherem Grade.

****) Pogg. Ann. LXX, 411. Fortsetzung der Untersuchungen ıber das Auftreten des basischen Wassers im Mineralreiche. — Ebenlaselbst S. 545. Ueber die chemische Constitution der Augite, Amphibole ınd verwandter Mineralien.

†) Pogg. Ann. LXXI, 285. Ueber den Neolith, ein Mineral üngster Bildung.

Hülfe des polymeren Isomorphismus gedeutet werden konnte. Endlich brachte ich die sich in Folge meiner Theorie für eine grosse Anzahl von Mineralien ergebenden Formeln in eine vergleichende Zusammenstellung mit den älteren Mineralformeln*). Bereits kurze Zeit nach Publikation meiner ersten Abhandlung über den polymeren Isomorphismus hatte ich eine Beschreibung der Fundstätten des Aspasiolith und Cordierit in der Umgegend von Kragerôe gegeben**), wodurch ich einige genetische Beziehungen dieser Mineralien aufzuhellen strebte. — Als Haupt-Resultate aller meiner bis zu jener Zeit angestellten Untersuchungen ergaben sich damals:

1. dass der Aspasiolith als ein Cordierit zu betrachten sei, in welchem ein Theil der Talkerde durch Wasser polymerisomorph ersetzt ist, nämlich so, dass 1 Atom $\dot{Mg}$ durch 3 Atome $\dot{\bar{H}}$ – bezeichnet mit $(\dot{\bar{H}})$ — vertreten wird;
2. dass der Serpentin als ein Olivin gelten könne, in welchem auf gleiche Weise ein Theil der Talkerde durch Wasser erstattet ist;
3. dass es eine sehr grosse Anzahl anderer Mineralien gebe, in denen das Wasser als eine mit $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ u. s. w. polymer-isomorphe Base auftritt; (Die Formeln von mehr als 130 hierher gehörigen Mineralien wurden entwickelt.)
4. dass Aspasiolith, Serpentin, Fahlunit, Praseolith, die Glimmer, Chlorite, der krystallisirte Talk, überhaupt alle von den betreffenden Mineralien als accessorische Gemengtheile des *Urgebirges* vorkommenden Species, ihren Gehalt an Wasser gleich bei ihrer Entstehung, also in der *Urzeit*, aufnahmen;
5. dass es aber auch viele andere wasserhaltige Mineralien giebt, wie z. B. Neolith, welche ganz *neuer Entstehung* sind;
6. dass sich die Ansicht v. Bonsdorffs, dass 2 $\dddot{Si}$ in gewissen Fällen durch 3 $\ddot{\bar{Al}}$ ersetzt werde, durch neuere

*) Pogg. Ann. LXXI, 445. Uebersicht der Formeln sämmtlicher bisher näher untersuchter Mineralien, bei deren chemischer Constitution die polymere Isomorphie eine Rolle spielt.

**) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1846, S. 798.

Analysen von Amphibolen, Augiten und einigen anderen Mineralien als eine begründete ergebe.

Während der fortschreitenden Entwickelung meiner Theorie hatten sich mehrere Forscher über dieselbe ausgesprochen; darunter besonders Berzelius[1]), Naumann[2]), Haidinger[3]), Blum[4]) und Rammelsberg[5]). Die letzten vier Forscher suchten verschiedene Einwürfe geltend zu machen, deren umfassende Widerlegung ich in einem Aufsatze[6]) unternahm. Gegen einzelne Punkte dieser Widerlegung hat Rammelsberg[7]) angekämpft. Endlich haben sich neuerlich Bischof[8]) und v. Kobell[9]) über den polymeren Isomorphismus geäussert.

In einem Beitrage zum Chemischen Wörterbuche von Liebig, Wöhler und Poggendorff (IV, 149), welcher auch als besondere Brochüre[10]) abgedruckt erschienen ist, gab ich eine zwar kurzgefasste aber möglichst übersichtliche Darstellung aller gegenwärtig zum Gebiete des monomeren und polymeren Isomorphismus gehörigen Thatsachen, womit ich eine vergleichende Zusammenstellung von Mineralformeln nach der älteren und neuen Theorie verband; und zwar in dieser Weise, dass für jede ältere und neue Formel sowohl das durch die Analyse gefundene, als das nach der Theorie berechnete Sauerstoff-Verhältniss angeführt wurde. Unter den auf solche Art tabellarisch zusammengestellten 56 Mineralspecies befinden sich die am häufigsten vorkommenden und von anerkannt tüchtigen Analytikern

---

1) Jahresbericht XXVI, 54, u. a. a. O.

2) Dies. Journ. XL, 1. Ueber den polymeren Isomorphismus.

3) Pogg. Ann. LXXI, 266. Aspasiolith als Pseudomorphose nach Cordierit.

4) Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 58.

5) Drittes Supplement zum chemisch-mineral. Handwrtrbch, S. 2, 110 u f.

6) Pogg. Ann. LXXIII, 155. Ueber einige Punkte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den Herren Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind.

7) Viertes Supplement z. chem.-mineral. Handwrtrbch, S. V.

8) An mehreren Stellen seines Lehrbuchs d. chem.-physik. Geol. 2ten Bds. 1ste, 2te und 3te Abthlg.

9) Münchn. gel. Anzeigen 1850, No. 61, S. 491. Auch dies. Journ. XLIX, 469.

10) Isomorphismus und polymerer Isomorphismus. Braunschweig 1850 bei Vieweg.

untersuchten wasserhaltigen Talksilikate. Es befinden sich darunter die Gruppen der Amphibole, Augite, Serpentine und serpentinähnlichen Mineralien, an deren schwankenden Wasser- und Thonerdegehalten*) die ältere Theorie vollkommnen Schiffbruch erleidet. Als Haupt-Resultate, zu welchen diese Zusammenstellung führte, ergaben sich folgende:

1. für 18 jener (56) Mineralspecies und Mineralgruppen hat die ältere Theorie ***keine Formeln*** aufgestellt;
2. für 10 Mineralspecies hat dieselbe zwar Formeln entworfen, aber von so abnormer Gestalt und so wenig mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmend, dass sie so gut wie ***keine Formeln*** sind;
3. für andere 10 Mineralspecies hat sie Formeln aufgestellt, welche zwar die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung ausdrücken, wegen ihres complicirten und unwahrscheinlichen Habitus aber ***unstatthaft*** werden;
4. für 7 Mineralspecies hat sie Formeln construirt, an deren Habitus sich nichts aussetzen lässt, welche aber in so geringem Grade mit der ermittelten chemischen Zusammensetzung harmoniren, dass auch sie ***verworfen*** werden müssen;
5. für 11 Mineralien endlich ist es dieser Theorie mehr oder weniger geglückt, gut gestaltete und mit den analytischen Resultaten übereinstimmende Formeln ausfindig zu machen. Bei 6 dieser Species wurden aber von der neuen Theorie Formeln aufgestellt, welche ***noch besser*** als die der älteren Theorie, und bei den übrigen 5 dieser Species Formeln, welche ***eben so gut*** wie die der älteren mit der gefundenen Zusammensetzung harmoniren.

---

*) Die Amphibole mit 0 p. C. bis 3,55 p. C. $\dot{\bar{H}}$, und 0 p. C. bis 11,88 p. C. $\dddot{\bar{Al}}$; die Augite mit 0 p. C. — 5,20 p. C. $\dot{\bar{H}}$, und 0 p. C. — 13,94 p. C. $\dddot{\bar{Al}}$; die Serpentine und serpentinähnlichen Mineralien mit 12,27 p. C. — 42,15 p. C. Wasser. Trotz dieser grossen Verschiedenheit der Zusammensetzung entspricht jede dieser 3 Mineralgruppen nach der neuen Theorie nur einer einzigen Formel, indem grössere oder geringere Mengen $\dot{Mg}$ durch ($\dot{\bar{H}}$), und $\dddot{Si}$ durch $\dddot{\bar{Al}}$ (in dem Verhältniss von 2 $\dddot{Si}$: 3 $\dddot{\bar{Al}}$) ersetzt werden.

Obgleich es nach diesen Ergebnissen*), deren Beweiskraft in *Zahlen*-Verhältnissen beruht, wohl nicht länger zweifelhaft erscheinen kann, dass die polymere Isomorphie einen festeren Kern als den einer blossen Hypothese in sich trägt, so will ich hier gleichwohl noch auf die oben gedachte Replik Rammelsberg's (Viertes Supplem. S. V) näher eingehen, in welcher derselbe die ältere Theorie (die alles Wasser in den Talksilikaten als Hydratwasser und fast alle derartige Silikate als Pseudomorphosen oder doch Metamorphosen betrachtet) zu vertheidigen sucht.

1. Auf Seite VIII (l. c.) sagt Rammelsberg: „Die von „Scheerer für eine grosse Reihe von Talkerde-Hydrosilikaten „und verwandten Mineralien im Sinne seiner Hypothese aufge-„stellten neuen Formeln nannte ich im Allgemeinen nicht wahr-„scheinlicher als die früheren. Scheerer giebt diesen Einwurf „nur für wenige zu. Allein man vergleiche seine Ausdrücke für „Chlorit, Ripidolith, Pennin und Leuchtenbergit, welche, unter „sich verschieden, stets ein Aluminat mit einem basischeren Si-„likat enthalten, obgleich das Umgekehrte mehr Wahrscheinlich-„keit hat, mit dem von mir für alle diese Substanzen gegebenen „gemeinschaftlichen Ausdruck."

Rammelsberg meint also zunächst, es sei wahrscheinlicher, dass ein Silikat mit einem basischeren Aluminat, als dass ein Aluminat mit einem basischeren Silikate in eine Verbindung eingehe, d. h. es sei wahrscheinlicher, dass, wenn Kieselerde und Thonerde (als Säuren) mit Basen verbunden zusammen vorkommen, erstere von den Basen einen verhältnissmässig *geringeren* Antheil erhalte als letztere. Im Namen der Kieselerde, welche bei dieser Vertheilung sehr schlecht wegkommt, muss

---

*) In dem chemischen Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler befinden sich, ausser dem gedachten grösseren Artikel (Isomorphismus, monomerer und polymerer), noch viele kleinere, welche Belege für die ausgedehnte Herrschaft des polymeren Isomorphismus enthalten. Man sehe z. B. Gedrit, Gehlenit, Pyroskierit, Krokydolith und Formeln, mineralogische. In letzterem Artikel wird man unter Anderem finden, dass die Hydratwasser-Theorie sich zu der Absurdität getrieben sieht, die *Borsäure* (im Datolith und Botryolith) als *Base* fungiren zu lassen! Durch Anerkennung des Wassers als Base wird diese schwer gekränkte Säure wieder in ihre Rechte eingesetzt. —

ich hiergegen Protest einlegen. Wenn sich eine Säure mit zwei verschieden starken Basen verbindet, so pflegt bekanntlich die stärkste Base verhältnissmässig die meiste Säure aufzunehmen (z. B. $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$ = Neutrales Silikat von $\dot{R}$ + Drittel-Silikat von $\dddot{\bar{R}}$); warum sollte also nicht auch, wenn sich zwei verschieden starke Säuren mit einer Base verbinden, die stärkste Säure die meiste Base aufnehmen? In beiden Fällen *bemächtigt sich das Verschieden-Starke entsprechender Quantitäten des Gleich-Starken.*

Gehen wir jetzt zum zweiten Theile der Rammelsberg'schen Behauptung über. Der von Rammelsberg angeblich für Chlorit, Ripidolith, Pennin und Leuchtenbergit ausfindig gemachte gemeinschaftliche Ausdruck würde ohne Zweifel ein sehr willkommenes Geschenk für die Mineralogie sein, wenn — derselbe wirklich existirte! Wir werden sogleich sehen, wie es sich damit verhält.

Chlorit. Die anerkannt genausten Analysen dieses Minerals haben Brüel, v. Kobell und Varrentrapp geliefert. S. 35. (l. c.) führt Rammelsberg dieselben an, um seine Schlüsse darauf zu begründen. Besonders eignen sich die beiden letzten Analysen zu einer Prüfung in unserem Sinne, da der von v. Kobell und Varrentrapp analysirte Chlorit (von Achmatowsk) kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthält, also keinen Zweifel über die relativen Mengen beider Oxyde aufkommen lässt. Die sich unmittelbar aus den analytischen Resultaten ergebenden Sauerstoff-Proportionen giebt Rammelsberg an zu:

$\dddot{Si}$		$\dddot{\bar{R}}$		$\dot{R}$		$\dot{\bar{H}}$	
16,18	:	8,00	:	14,72	:	10,84	(v. Kobell)
15,78	:	7,92	:	14,43	:	11,23	(Varrentrapp)

welches im Mittel ausgedrückt werden kann durch das Verhältniss:

$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
12	5,98	11,07	8,29

Anstatt dieser, sich in grosser Uebereinstimmung aus den Analysen von v. Kobell und Varrentrapp ergebenden Sauerstoff-Proportion, wird nun von Rammelsberg *willkührlich angenommen.*

12 : 6 : 9 : 9

Welch eine Gewaltmaassregel diese mehr als kühne Annahme ist, wird am klarsten, wenn man die procentalen Zusammensetzungen berechnet, welche sich nach dem von v. Kobell und Varrentrapp *gefundenen* und nach dem von Rammelsberg *angenommenen* Sauerstoff-Verhältnisse ergeben.

Wir wollen hierbei, der leichteren Rechnung wegen, $\dot{\text{R}}$ nur als $\dot{\text{Mg}}$ in Anschlag bringen. Es ergiebt sich alsdann die procentale Zusammensetzung des Chlorit

	Nach dem von v. Kobell und Varrentrapp *gefundenen* Sauerstoff-Verhältniss.	Nach dem von Rammelsberg *angenommenen* Sauerst.-Verhält.	Differenz.
Kieselerde	31,66	33,67	— 2,01
Thonerde	17,61	18,74	— 1,13
Talkerde	37,94	32,82	+ 5,12
Wasser	12,79	14,77	— 1,98
	100,00	100,00.	

v. Kobell und Varrentrapp könnten billigerweise über die Zumuthung so unrichtiger Analysen entrüstet sein. Inzwischen hat Rammelsberg unstreitig den Beweis geliefert, dass die Formel des Chlorit, welche sie auch sein möge, die von ihm angenommene jedenfalls *nicht* ist.

Ripidolith. Nach Varrentrapp's Analyse und zufolge Rammelsberg's Bestimmung der relativen Mengen $\dddot{\bar{\text{F}}}\text{e}$ und $\dot{\text{F}}\text{e}$ ergiebt sich die Sauerstoff Proportion des Ripidoliths zu

$$\begin{array}{ccccccc} \dddot{\text{Si}} & & \dddot{\bar{\text{R}}} & & \dot{\text{R}} & & \dot{\bar{\text{H}}} \\ 12 & : & 10,56 & : & 9,52 & : & 7,25 \end{array}$$

während Rammelsberg dafür *annimmt*:

$$12 \; : \; 9 \; : \; 9 \; : \; 9$$

Setzt man $\dddot{\bar{\text{R}}} = \dddot{\bar{\text{A}}}\text{l}$, und $\dot{\text{R}} = \dot{\text{M}}\text{g}$ und berechnet nach beiden Sauerstoff-Verhältnissen die Zusammensetzung des Ripidolith, so findet man

	Nach dem von Varrentrapp *gefundenen* Sauerstoff-Verhältniss.	Nach dem von Rammelsberg *angenommenen* Sauerst.-Verhältniss.	Differenz.
Kieselerde	29,74	30,80	— 1,06
Thonerde	29,11	25,70	+ 3,41
Talkerde	30,65	30,00	+ 0,65
Wasser	10,50	13,50	— 3,00
	100,00	100,00.	

Chlorit und *Ripidolith*. Nachdem nun Rammelsber
alle diese gewaltigen Differenzen muthig überschritten und a
solche Weise herausgebracht hat, dass die von v. Kobell un
Varrentrapp gefundenen Sauerstoff-Proportionen

$$12 : 5{,}98 : 11{,}07 : 8{,}29 \text{ (Chlorit)}$$
$$\text{und } 12 : 10{,}56 : 9{,}52 : 7{,}25 \text{ (Ripidolith).}$$

eigentlich

$$12 : 6 : 9 : 9$$
$$\text{und } 12 : 9 : 9 : 9$$

sein müssen, und daraus die Formeln

$$(3\dot{R}^3\dddot{Si} + \ddot{R}^2\dddot{Si}) + 9\dot{H}$$
$$\text{und } (3\dot{R}^3\dddot{Si} + \ddot{R}^3\dddot{Si}) + 9\dot{H}$$

abgeleitet hat, bleibt er keineswegs bei diesem sauer errungene
Resultate stehen, sondern beweist: dass diese Formeln so g
wie identisch sind. Er *nimmt* nämlich *an*, dass $\ddot{R}$ (Thoner
und Eisenoxyd) in beiden Formeln als Vertreter der Kieseler
auftritt, und zwar im Chlorit *monomer-isomorph* mit $\dddot{Si}$ ($\ddot{R} = \dddot{S}$
im Ripidolith dagegen *polymer-isomorph* mit $\dddot{Si}$ ($3\ddot{R} = 2$
wodurch $\ddot{R}^2$ im Chlorit $=$ $\ddot{R}^3$ im Ripidolith, die Verschied
heit beider Formeln also ausgeglichen wird. Zuvörderst bin i
Rammelsberg zu Dank verpflichtet wegen der Concessi
welche er hier dem polymeren Isomorphismus macht. Er
kennt die Richtigkeit des polymeren Isomorphismus für ein
speciellen Fall an, um hierdurch — *mirabile dictu* — ein M
tel zu gewinnen, ihn in seiner Totalität zu bekämpfen! Näc
dem muss ich aber aufrichtig bekennen, dass mich das Ga
des Rammelsberg'schen Beweises lebhaft an das beka
Verfahren des gelehrten Philologen erinnert, welcher das de
sche Wort „Fuchs" direkt aus dem Griechischen abzulei
suchte. —

Nach dieser Probe eines Vertheidigungs-Systems, zu w
chem die ältere Theorie ihre Zuflucht zu nehmen sich genöt
sieht, würde es mehr als überflüssig sein, diesen Gegenst
hier noch weiter zu verfolgen.

2. Auf S. IX (l. c.) äussert Rammelsberg: „Sch
„rer hält es für einen Vorzug seiner Theorie, dass sie was
„haltigen und wasserfreien Glimmern gleiche Constitution
„*theilt*. Diess gerade scheint mir durchaus unhaltbar, und i

„stehe nicht an, zu behaupten, dass ein wasserhaltiger Glimmer „stets eine metamorphosirte Substanz ist, deren Wassergehalt „in gar keiner Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen zu „stehen braucht (!). In Folge von Berechnungen von Analysen „(s. Glimmer) habe ich gefunden, dass unter 11 Magnesiaglim-„mern 7 die Formel $\dot{R}^3\ddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\ddot{Si}$ geben, 2 beide Glieder in „dem Verhältniss von 3 At. : 2 At. enthalten, 2 andere dagegen „im ersten Gliede ein Halbsilikat haben, welches zum zweiten „Gliede wiederum in dem Verhältniss von 1 : 1 und von 3 : 2 „At. steht."

Was Rammelsberg eigentlich damit meint, *dass der Wassergehalt eines Glimmers in gar keiner Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen zu stehen braucht*, dürfte fast mehr als unklar sein. Ich glaube nicht, dass es nöthig sein wird, diese Privatansicht Rammelsberg's versuchsweise näher zu beleuchten. Sehen wir dagegen zu, was Rammelsberg in Folge seiner Berechnungen von Glimmer-Analysen gefunden hat. Von jenen 7 Magnesiaglimmern, welche nach Rammelsberg gleiche Formel also *gleiche Sauerstoff-Verhältnisse* ihrer Bestandtheile haben sollen, finden wir auf S. 78 (l. c.) die sich unmittelbar aus den Analysen ergebenden Sauerstoff-Proportionen folgendermassen angeführt.

		$\dot{R}$		$\dddot{\bar{R}}$		$\dddot{Si}$		$\dot{\bar{H}}$
1.	Vesuv (Bromeis)	10,1	:	10,0	:	20,65	:	0,66
2.	Desgl. schwärzl. (Chodnew)	9,12	:	12,33	:	21,24	:	0
3.	Bodenmais (v. Kobell)	10,25	:	10,96	:	21,23	:	0,39
4.	Monroe (Ders.)	10,4	:	9,8	:	20,78	:	2,66
5.	Karosulik (Ders.)	10,1	:	9,23	:	21,3	:	3,82
6.	Miask (Ders.)	9,95	:	9,1	:	21,88	:	0
7.	Desgl. (H. Rose)	7,32	:	11,62	:	20,78	:	0

Dass einige von diesen Sauerstoff-Verhältnissen identisch sind, ist nie bestritten worden, dass sie es aber *alle* sind, streitet zu sehr gegen die Resultate der Analyse, als dass ich mich zu dieser Kühnheit der Ansicht erheben könnte.

3. Auf derselben Seite (S. IX) heisst es ferner: „Kup-„feroxyd ist direkt, wie auch durch Zinkoxyd, isomorph mit „Talkerde. Aber während 1 Atom Talkerde mit 3 Atom Was-„ser isomorph sein soll, nimmt Scheerer ganz willkührlich „als Ersatz für Kupferoxyd nur 2 Atome Wasser an."

Inwiefern diese Annahme als eine „ganz willkührliche" be-

zeichnet werden kann, darüber stelle ich die Entscheidung einem Jeden anheim, der den darauf bezüglichen Stellen meiner Arbeiten einige Aufmerksamkeit schenken will. Ueberdiess aber habe ich diesem speciellen Falle der Isomorphie — als einem aus Mangel an näheren Untersuchungen weniger verbürgten — stets nur einen untergeordneten Werth beigelegt. Was ferner die behauptete vollkommene Isomorphie von $\dot{Cu}$ und $\dot{Zn}$ betrifft, so dürfte dieselbe, ausser von mir, noch von manchem anderen Chemiker in Zweifel gezogen werden. Ein Salz von der Form des gewöhnlichen Bittersalzes $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$ existirt nicht vom $\dot{Cu}$ und eben so wenig kennt man von der $\dot{Mg}$ ein dem Kupfervitriole $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ entsprechendes Salz. Es giebt viele Substanzen, welche sich in einigen Fällen isomorph, und in anderen nicht isomorph zeigen, was offenbar von der Verschiedenheit des Atomvolums, mit welcher solche Substanzen in Verbindungen einzugehen vermögen, herrührt.

4. Ebenfalls auf derselben Seite fährt Rammelsberg fort: „Diesen von mir hervorgehobenen Umstand (nämlich dass $\dot{Cu}$ „mit $\dot{Mg}$ isomorph sein soll), die angefochtenen Formeln der „Phosphate und Arseniate, so wie die mindestens seltsame An- „sicht, dass, wenn in einem neutralen schwefelsauren Salze 7 „At. Wasser enthalten sind, die 6 At., welche zum Theil schon „in trockner Luft entweichen, *basisches* Wasser sein sollen, den „Vorstellungen Graham's direkt entgegen, — alle diese Punkte „hat Scheerer nicht widerlegt.

Diess hatte ich damals in der That nicht gethan, weil ich es der Mühe nicht werth hielt. In Betreff der Formeln für die Phosphate und Arseniate — obgleich sie keine geringe Anzahl von Belegen für meine Theorie zu liefern scheinen*) — erlaube ich mir auch ferner noch zu schweigen, bis dieses Feld, auf welchem Krystallograph und Analytiker noch so Vieles zu ordnen und revidiren haben, hinreichend bearbeitet sein wird, um *sichere* Anknüpfungspunkte für meine Theorie zu bieten. In dem Ausspruche Rammelsberg's über meine „mindestens seltsame" Ansicht liegt weiter nichts, als dass sie den „*Vorstel-*

*) Pogg. Ann. LXXI, 453.

lungen Graham's" direkt entgegen ist, welches ich durchaus nicht in Abrede stellen will. Die interessanten *Untersuchungen* Graham's haben gezeigt, dass 6 Atome Wasser von jenen 7 Atomen bei einer niedrigeren Temperatur entweichen, als das 7te Atom. Faktisch ist es also, dass sich 6 Atome dieses Wassers beim Erhitzen *anders verhalten* als das 7te, und mehr bedarf es für meine Theorie nicht, welche durch die von Graham diesem letzten Atome beigelegte *Benennung* (basisches Wasser) natürlich nicht angefochten werden kann.

5. Auf S. X heisst es: „Scheerer vergleicht sodann die „Zusammensetzung jener Mineralien mit der des Cordierit, und „findet, dass:

„Pinit und Esmarkit	= C.*)	+ 2	At.	Wasser	
„Fahlunit	= C.	+ 3	„	„	
„Praseolith	= C.	+ 3	„	„	+ $\dot{R}$
„Gigantolith	= C.	+ 2	„	„	+ $\dddot{Si}$
„Aspasiolith	= C.	+ $\frac{5}{2}$	„	„	− $\frac{1}{2}\dot{R}$
„Weissit	= C.	+ $\frac{7}{4}$	„	„	+ $\dddot{Si}$ − $\overline{\ddot{Al}}$
„Chlorophyllit	= C.	+ $\frac{4}{3}$	„	„	+ $\frac{2}{3}\dot{R}$."

Diese Betrachtungsweise der genannten Mineralien will Rammelsberg nicht gelten lassen. Ich muss annehmen, dass Rammelsberg die betreffende Stelle meiner Abhandlung mit einem sehr geringen Grade von Aufmerksamkeit gelesen hat, denn sonst hätte er finden müssen, dass diese Berechnungen der Zusammensetzung des Esmarkit, Fahlunit, Praseolith, Gigantolith, Aspasiolith und Chlorophyllit *nicht von mir,* sondern von Naumann herrühren**). Naumann***) suchte dadurch die Möglichkeit darzuthun, dass diese Mineralien aus dem Cordierit — als pseudomorphe Umbildungen desselben — abgeleitet werden können; wogegen ich zeigte****), dass eine solche Umbildung den chemischen Principien und der Erfahrung mehr oder weniger widerstreitet. Rammelsberg unternimmt nun,

---

*) C. = Cordierit.

**) Nur die Berechnung des Weissit wurde von mir, im Sinne Naumann's, ausgeführt. Die Berechnung des Pinit rührt von Rammelsberg selbst her (Drittes Supplem. S. 95).

***) Dies. Journ. XL, 6.

****) Pogg. Ann. LXXIII, 173—178.

den chemischen Zusammenhang der oben genannten Mineralien auf eine andere Weise zu deuten. Er bringt heraus (S. XIII), dass:

Esmarkit	$= C. + 3\,\dot{\bar{H}}$
Chlorophyllit	$= C. + 4\,\dot{\bar{H}}$
Fahlunit	$= C. + 6\,\dot{\bar{H}}$
Pinit, Gigantolith	$= C. + (2\text{—}4\,\dot{\bar{H}}) - (0{,}3\text{—}1{,}8\,\dot{R})$
Aspasiolith	$= C. + \frac{18}{8}\,\dot{\bar{H}} - \frac{6}{8}\,\dot{R}$
Praseolith	$= C. + 3\,\dot{\bar{H}} - \dddot{Si}$
Weissit	$= C. + (\dot{\bar{H}} + 4\,\dddot{Si}) - \dot{R}.$

Wie Rammelsberg diess herausbringt, werden wir sogleich erfahren.

Esmarkit. Da die Zusammensetzung $C. + 3\,\dot{\bar{H}}$ der von A. Erdmann für dieses Mineral gegebenen Formel entspricht, so ist nichts dagegen einzuwenden. Diese Formel verhindert jedoch nicht, die Zusammensetzung des Esmarkit auf eine andere Weise zu deuten, wie ich früher gezeigt habe*).

Chlorophyllit. Bei diesem Minerale, dessen Analyse einen 10,99 p. C. Eisenoxyd entsprechenden Eisengehalt ergeben hat, *nimmt* Rammelsberg *willkührlich an,* dass es 9,5 p. C. $\dddot{\bar{Fe}}$ und 1,35 p. C. $\dddot{Fe}$ enthalte.

Fahlunit. Nach den Analysen von Hisinger und Trolle-Wachtmeister schwankt der Wassergehalt des Fahlunit zwischen 13,50, 11,16, 9,35 und 8,65 p. C. Rammelsberg nimmt einen *constanten* Wassergehalt von 6 Atomen an. Um die pseudomorphe Entstehung des Fahlunit aus dem Cordierit zu erklären, wird derselbe zu der Annahme gezwungen, dass das Wasser, welches diese Metamorphose hervorgebracht haben soll, *keine Kieselerde extrahirt,* dagegen Talkerde weg-, und dafür Kalkerde nebst *Alkali hineingewaschen* habe! Selbst wenn sich die Natur zu diesem Waschprocesse des Seifenwassers bedient haben sollte, würde sich ein so abnormes Resultat nicht haben erreichen lassen.

Pinit und *Gigantolith.* Rammelsberg *supponirt,* um die gewünschte Aehnlichkeit mit dem Cordierit hervorzurufen,

---

*) Pogg. Ann. LXVIII, 346.

dass diese Mineralien genau so viel Eisenoxyd enthalten, als zur Completirung des Sauerstoff-Verhältnisses $\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} = 5 : 3$ gehört. Unter dieser wunderbaren Voraussetzung findet er folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Pinit v. Penig	5 :	3 :	0,8 :	0,7
Pinit v. Aue	5 :	3 :	0,5 :	1,4
Pinit v. Pardoux	5 :	3 :	0,4 :	0,75
Gigantolith	5 :	3 :	0,9 :	1,1

entsprechend den Atomen-Verhältnissen:

$$5 : 3 : 2{,}4 : 2{,}1$$
$$5 : 3 : 1{,}5 : 4{,}2$$
$$5 : 3 : 1{,}2 : 2{,}25$$
$$5 : 3 : 2{,}7 : 3{,}3.$$

Hierdurch, meint Rammelsberg, ist der genetische Zusammenhang des Pinit und Gigantolith mit dem Cordierit (dessen Atomen-Verhältniss $\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R} = 5 : 3 : 3$ ist) hinreichend dargethan. Beide erstgenannten Mineralien sind, nach ihm, aus dem Cordierit entstanden, indem dieser (ohne etwas von seinem Kieselerdegehalte einzubüssen) einen Theil seiner Talkerde fahren liess, und dafür Wasser und *Alkali* verschluckte. Ich möchte in der That wissen, was sich nach dieser Methode *nicht* beweisen liess!

Aspasiolith. Die Zusammensetzung des Aspasiolith giebt Rammelsberg an, wie sie meiner Analyse desselben entspricht, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank sage. Die Analyse führt nämlich zu dem Atomen-Verhältniss:

$\dddot{Si}$		$\dddot{\bar{Al}}$		$\dot{Mg}$		$\dot{\bar{H}}$
25	:	15	:	9	:	18

welches in dieser Gestalt keine Formel giebt. Setzt man dagegen $3 \dot{\bar{H}} =$ (d. h. polymer-isomorph mit) $\dot{Mg}$, so resultirt das Atomen-Verhältniss

	$\dddot{Si}$		$\dddot{\bar{Al}}$		$(\dot{Mg})$
	25	:	15	:	15
=	5	:	3	:	3

welches das Atomen-Verhältniss des Cordierit ist. Rammelsberg zieht es vor, anzunehmen, der Aspasiolith sei aus dem Cordierit entstanden, indem sich $\frac{6}{5}$ $\dot{Mg}$ aus letzterem entfernt, und $\frac{18}{5}$ $\dot{\bar{H}}$ dafür eingefunden hätten.

Praseolith. Aus Erdmann's Analyse dieses Minerals ergiebt sich das Atomen-Verhältniss seiner Bestandtheile zu:

$\overset{\cdots}{Si}$ $\overset{\cdots}{\overline{Al}}$ $\dot{R}$ $\dot{\overline{H}}$
4 : 2,53 : 3,93 : 3,70

wofür Rammelsberg *annimmt:*

4 : 3 : 3 : 3

Weissit. Das Atomen-Verhältniss des Weissit, nach der Analyse von Trolle-Wachtmeister, ist:

$\overset{\cdots}{Si}$ $\overset{\cdots}{\overline{Al}}$ $\dot{R}$ $\dot{\overline{H}}$
9 : 2,94 : 4,23 : 2,49.

Da Rammelsberg diese Zahlen nicht gebrauchen kann, so wird von ihm *angenommen:*

9 : 3 : 2 : 1

Wenn Jemand behauptete, dieses Verhältniss wäre eigentlich 9:3:3:2 oder 9:3:4:3 oder 10:2:4:1 u. s. w., könnte Rammelsberg nichts dagegen einwenden. Ich hoffe, dass kein Mathematiker einen Blick in diese Schmiegsamkeit der Atomen-Verhältnisse thut, weil er sonst zu der — glücklicherweise irrigen — Meinung gelangen müsste, dass zwei Analytiker, wie weiland zwei Auguren, einander nicht ansehen könnten, ohne zu lachen.

6. Auf S. XIII lesen wir: „Scheerer sucht die Ansicht „Haidinger's ferner dadurch zu widerlegen, dass er gewisse „andere Mineralien anführt, von denen bestimmt Niemand eine „pseudomorphe Bildung annimmt, und die eben so verschiedene „Formeln besitzen (wie Esmarkit, Chlorophyllit, Fahlunit u. s. w.) „und dennoch eine gleiche Krystallform haben. Diess sind die „Skapolithe. Wir müssen hierauf erwidern, dass gerade die „Skapolithe zu denjenigen Mineralien gehören, die wir sehr häu„fig im umgewandelten Zustande antreffen."

Rammelsberg führt nun an, dass Glimmer, Speckstein zelliger Epidot u. s. w. als Pseudomorphosen nach Skapolith vorkommen, und schliesst daraus, es sei gewiss, „dass man kei„nen Grund hat zu der Behauptung Scheerer's, unter den Ska„polithen fänden sich keine pseudomorphen Bildungen."

Die Logik ist eine edle Wissenschaft. Wer mit Hülfe derselben die betreffenden Stellen meiner Abhandlung*) liest, wird finden, dass es mir nicht eingefallen ist, jene unzweifelhaften *Pseudomorphosen* der Skapolithe — *welche keine Skapolithe mehr sind* — in Abrede zu stellen; sondern dass sich meine Behauptung auf die von Nordenskjöld, Hartwall, L. Gme-

*) Pogg. Ann. LXXIII, 176 u. f.

lin, Stromeyer, Arfvedson, Walmstedt, Eckeberg u. s. w. analysirten Skapolithe bezog, denen, zufolge dieser Analysen, die Formeln

$$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$
$$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$
$$\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$
$$\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$
$$\dot{R}^2\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$

zukommen. Dass einige oder mehrere *dieser* Skapolithe Pseudomorphosen sein sollen, hat, meines Wissens nach, bis dahin noch Niemand behauptet. Für die Zukunft wage ich jedoch, bei dem herrschenden Pseudomorphosen-Fieber, keineswegs einzustehen. —

Somit wären wir mit der Prüfung der Einwürfe zu Ende, welche Rammelsberg gegen einige Punkte meiner Theorie zu machen versucht hat. Der vorurtheilsfreie Sachkundige wird mir zugeben müssen, dass ich in der Einleitung zu meiner oben gedachten Schrift (Isomorphismus und polymerer Isomorphismus) vollkommen zu der Aeusserung berechtigt war: „Der von meh- „reren Seiten her gegen meine Theorie erhobene litterärs Streit „hat sich allmählich in eine solche Menge von — zum Theil „unwesentlichen und sogar auf Missverständnissen beruhenden „— Details verzweigt, dass es selbst für das dabei zunächst in- „teressirte Publikum schwer sein dürfte, einen klaren Ueberblick „zu gewinnen. Da inzwischen meinen Thesen die *Zahlen* zur „Seite stehen, so erscheint mir die Fortsetzung eines Kampfes „mit *Worten* auch nichts weniger als nothwendig."

Diese Ansicht hätte ich gewiss nicht verändert, und wäre meinem Vorsatze, alle grundlosen Einwürfe auf sich beruhen zu lassen, treu geblieben, wenn ich nicht erfahren hätte, dass mein Schweigen von einigen Seiten her unrichtig beurtheilt worden ist. Die meisten Forscher haben zu viel mit ihren eigenen Arbeiten zu thun, als dass sie Zeit genug übrig behielten, um einem verzweigten wissenschaftlichen Streite aufmerksam zu folgen Die kurzgefasste Schilderung, welche Rammelsberg davon in seinen Supplementen giebt, ist leider für viele Chemiker und Mineralogen ausreichend. Es ist gar zu bequem stillschwei-

gend anzunehmen, was hier summarisch berichtet wird, ohne selbst zu prüfen und zu rechnen. —

Schliesslich noch einige Worte über die oben erwähnten Aeusserungen v. Kobell's und Bischof's.

v. Kobell, in seinem Aufsatze über Isomorphie*), welcher kritische Bemerkungen über meine Theorie enthält, ist zu der Ueberzeugung gelangt**):

1. dass es Mischungen giebt, welche krystallographisch und stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese Mischungen bezieht sich der *monomere Isomorphismus*;
2. dass es Mischungen giebt, welche krystallographisch, aber nicht stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese bezieht sich der *polymere Isomorphismus*.

Während jedoch von v. Kobell die Thatsache des polymeren Isomorphismus anerkennt, sieht er die Richtigkeit der dafür aufgefundenen Gesetze noch nicht als hinreichend erwiesen an. Ich wage von meinen bisher publicirten Arbeiten in diesem Felde weiter nichts zu behaupten, als dass ich bemüht gewesen bin, diese Gesetze ausfindig zu machen; und dass für die Annahme der einstweiligen Hauptgesetze, nämlich dass 1 $\dot{Mg}$ durch $3\dot{H}$, und $2\dddot{Si}$ durch $3\dddot{\bar{Al}}$ ersetzt werden können, so viele und gewichtige Thatsachen sprechen, *dass die weitere Verfolgung der von mir eingeschlagenen Richtung motivirt erscheint.* Hätte ich die bereits vorhandenen Belege für meine Theorie als vollkommen ausreichend erachtet, so würde ich mich nicht seit einer Reihe von Jahren der mühevollen Arbeit unterzogen haben, über 70 Analysen von Magnesia-Silikaten mit grösstmöglicher Sorgfalt auszuführen. Die Resultate, zu welchen ich allmählich durch diese Untersuchungen gelangt bin, lassen mich natürlich klarere und tiefere Blicke in das Wesen des polymeren Isomorphismus thun, als diess vor der Hand anderen Forschern möglich sein dürfte. Dennoch stimme ich der Meinung v. Kobell's bei, dass auch die Theorie des polymeren Isomorphismus, so gut wie jede andere Theorie, ihre Anomalien hat, und ich bin darauf gefasst, bei der weiteren Verfolgung meiner Forschungen

*) Münchner gel. Anz. No. 61, S. 491.
**) Ebendas. S. 536.

vielleicht auf Thatsachen zu stossen, die meine urprünglichen Ansichten mehr oder weniger modificiren.

Was Bischof an mehreren Orten seines Lehrbuchs der chemischen und physikalischen Geologie über den polymeren Isomorphismus äussert, besteht hauptsächlich darin, dass derselbe den chemisch gebundenen Wassergehalt vieler Mineralien, welcher von mir als ein *ursprünglicher* angesehen wird, als einen *später hinzugekommen* — infiltrirten — erklärt. Bekanntlich ist Bischof der Meinung, die Erdkruste sei wie ein Filtrum zu betrachten, durch welches fortwährend und überall Wasser hindurchfliesst. Wenn das so ist, hat man es allerdings leicht, Wasser hinzubringen, wo man es zu haben wünscht. Nur wäre es unbegreiflich, dass es solchenfalls noch krystallinische Gebirgsarten auf der Erdoberfläche giebt, da man glauben sollte, sie müssten längst zu Kaolinen, Thonen, Specksteinen und allen möglichen anderen mineralischen Schmieren zerwaschen sein. Wie sich krystallinische Gesteine bei einer solchen — *lokalen* — Wasser-Infiltration verhalten, habe ich durch meine Beschreibung vom Vorkommen des Neolith gezeigt. Bischof selbst hat die von mir bei dieser Gelegenheit dargelegten Thatsachen mit Beifall aufgenommen*), aber dabei wohl kaum bedacht, wie wenig Analogie dieser Fall mit den *normalen* Verhältnissen hat, unter denen krystallinische Gesteine angetroffen werden. Während sich der Feldspath unter letzteren Verhältnissen vollkommen frisch und unverändert zeigt, ist er durch jene Einwirkung des Wassers zu einer theils speckstein-, theils kaolinartigen Masse geworden. Sollte aber Bischof zugeben, dass es mit diesem wasserdurchflossenem Zustande der Gesteine seine engen Grenzen habe, so ist er jedenfalls genöthigt, da Infiltrationen zu postuliren, wo wasserhaltige Mineralien vorkommen. Wie es aber solchenfalls möglich ist, dass z. B. der Aspasiolith auf das Innigste *verwachsen*, und auf das Vielfachste *durchwachsen* mit vollkommen *unverändertem Feldspath* vorkommt, bleibt mir vor der Hand ein grosses chemisches Räthsel.

Durch Bischof's Quellentheorie ist die Geologie in ein neues Stadium getreten. Kein wahrhafter Freund der Naturfor-

---

*) Man sehe dessen Lehrbuch Bd. II, S. 308.

schung wird dem grossen Fleisse und Scharfsinne ihres Urhebers seine Anerkennung versagen. Aber im hohen Grade zu bedauern ist es, dass Bischof mit dem wunderthätigen Wasser kein Maass zu halten weiss. Durch die Macht seines Geistes fingen die Quellen an zu sprudeln; allein es scheint fast, als stehe ihm — wie Göthe's Zauberlehrling — der Spruch für ihr rechtzeitiges Versiegen nicht zu Gebote. —

LXIV.

Bericht über die Wärme bei der chemischen Verbindung.

Von

Thomas Andrews.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. and Journ. of science. Third Series No. 246. Supplement. Vol. 36. S. 511—529.)

Es giebt wenige moleculare Veränderungen in dem Zustande der Materie, welche nicht von einer Entwickelung oder Absorption von Wärme begleitet wären. Die Menge der Wärme, welche hierdurch in Freiheit gesetzt oder absorbirt wird, steht immer in einem bestimmten Verhältnisse zu dem Betrage der mechanischen oder chemischen Wirkung, und ihre Bestimmung in jedem einzelnen Falle ist eine Aufgabe von bedeutendem Interesse, da sie ein Maass für die in Thätigkeit gesetzten Kräfte gewährt. Wenn wir die grosse Zahl der mechanischen, elektrischen und chemischen Erscheinungen betrachten, zwischen welchen die Erzeugung der Wärme die einzige bis jetzt deutlich festgestellte Verknüpfung bildet, obwohl hinreichende Gründe zu der Vermuthung, dass die genannten Erscheinungen nur modificirte Formen der Wirkung einer und derselben Kraft sind, vorliegen, so wird die Wichtigkeit von Untersuchungen dieser Art für den künftigen Fortschritt der Physik sogleich in die Augen fallen.

Der Zweck des vorliegenden Berichtes ist die Aufstellung einer Uebersicht über den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse von der Thermochemie, worunter wir eine Beschreibung der Wärmevorgänge, welche bei chemischen Wirkungen jeder

Art auftreten, verstehen. Wenige neue Versuche werden an passenden Orten beschrieben werden. Dieselben werden mit einigen Details gegeben werden, während bei der Anführung schon veröffentlichter Versuche alle Zahlenangaben nach Möglichkeit vermieden werden sollen.

Jedoch vor dem Eingehen auf die Betrachtung der im eigentlichen Sinne sogenannten chemischen Verbindungen und Zerlegungen wird es nützlich sein, in der Kürze die Wärmeveränderungen zu berühren, welche die Lösung begleiten. Die frühesten Versuche über diesen Gegenstand, welche nur die Entdeckung von Kältemischungen beabsichtigten, liefern keine quantitativen Bestimmungen von irgend einem wissenschaftlichen Werthe. In den letzten Jahren jedoch sind diese Untersuchungen auf fruchtbare Weise fortgesetzt durch Gay-Lussac, Thomson, Karsten, Chodnew und Graham. Die untersuchten Salze waren vornehmlich die löslichen Salze der Schwefelsäure und der Salpetersäure, und die löslichen Chlorverbindungen, während die Lösungsmittel in reinem Wasser und salzigen und sauren Lösungen bestanden. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchungen habe ich versucht in folgenden Sätzen auszudrücken:

1. Die Lösung eines krystallisirten Salzes in Wasser ist immer von einer Apsorption von Wärme begleitet.
2. Wenn gleiche Gewichte desselben Salzes nach einander in derselben Flüssigkeit gelöst werden, so wird die absorbirte Wärme bei jedem neuen Zusatze von Salz kleiner sein.
3. Die Wärme, welche bei der Lösung eines Salzes in einem andere Salze schon gelöst enthaltenden Wasser absorbirt wird, ist im Allgemeinen kleiner als die, welche bei seiner Lösung in reinem Wasser absorbirt wird.
4. Die Wärme, welche bei der Lösung eines Salzes in einer verdünnten mineralischen Säure absorbirt wird, ist im Allgemeinen grösser als die, welche durch die Lösung desselben in reinem Wasser absorbirt wird.

Da der in Rede stehende Gegenstand sehr ausgedehnt ist, die Untersuchung aber bisjetzt nur erst eine kleine Zahl von Fällen solcher Lösungen hat umfassen können, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass einige der obigen Sätze später Modifica-

tionen erfordern werden. Aus einigen Versuchen Graham's über die Lösung solcher Salze, welche zu gewissen isomorphen Gruppen gehören, lässt sich das Vorhandensein eines Zusammenhanges zwischen dem Isomorphismus und der Absorption von Wärme bei den Lösungen vermuthen.

Die vorstehenden Bemerkungen gelten nur von der Lösung der krystallisirten Salze. Wenn wir dagegen ein Salz nehmen, welches Krystallisationswasser enthält, und befreien es vor seiner Lösung von demselben, so werden die erhaltenen Wärmemengen gänzlich verschieden sein. Das wasserleere Salz wird, wenn es zu einem Ueberschuss von Wasser hinzugesetzt wird, sich zuvörderst mit seiner gewöhnlichen Menge Krystallisationswasser verbinden, und diese neue Verbindung wird sich dann erst lösen. Die beobachtete Aenderung der Temperatur ist also eine zusammengesetzte Grösse, hervorgebracht durch die Wärme, welche bei der Verbindung des wasserleeren Salzes mit dem Wasser erzeugt, und durch die Wärme, welche bei der Lösung des wasserhaltigen Salzes im Wasser absorbirt wurde. Aus einer Vergleichung der Resultate, welche bei der Lösung desselben Salzes in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande erhalten wurden, hat Graham den Betrag derjenigen Wärme, welche durch die Verbindung des trokenen Salzes mit seinem Krystallisationswasser erzeugt wird, abzuleiten versucht. Nach seinen Experimenten entwickeln die schwefelsauren Verbindungen des Wassers, des Kupferoxyds und Manganoxyduls bei ihrer Verbindung mit dem ersten Atom Wasser dieselbe Menge von Wärme; die schwefelsauren Verbindungen der Magnesia und des Zinkoxyds entwickeln ebenso gleiche Mengen Wärme bei ihrer vollständigen Hydratisirung. Dieselbe einfache Beziehung wird aber nicht wieder beobachtet, weder zwischen den Wärmemengen, welche bei der vollständigen Hydratisirung der ersten Reihe, noch zwischen denjenigen, welche bei der Verbindung der zweiten Reihe mit dem ersten Atom Wasser entwickelt werden. Keins von Beiden passt auf die Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Körpern der Magnesiareihe.

Keine von den bisher bekanntgemachten Versuchen liefern alle Data, welche zur genauen Berechnung der absoluten bei chemischen Verbindungen entwickelten oder absorbirten Wärmemengen erfordert werden. Die Gewichte des Wassers und des

Salzes sind gegeben, und bisweilen auch das Gewicht und die Form der Gefässe und das Material, woraus sie gebildet sind; doch genügen diese Data nicht, um uns zu befähigen, aus der beobachteten Zu- oder Abnahme der Temperatur die wahren Werthe herzuleiten. Durch die Kenntniss des Gewichts und des Materials des angewandten Gefässes sind wir allerdings im Stande, dessen Wärmewerth in Wasser zu berechnen. Aber andere Correktionen, wie die des erwärmenden oder erkältenden Einflusses der umgebenden Luft, können nur durch ganz specielle unter ähnlichen Umständen wie die Originalbeobachtungen angestellte Versuche bestimmt werden. Niemand hat einige Versuche von hinreichender Genauigkeit zur Bestimmung der specifischen Wärme der gebildeten Lösungen angestellt.

Eine vollständige Untersuchung, welche alle diese Elemente, liefert, wird das Werk einer sehr grossen Arbeit sein, welche, bis unsere Instrumente und Mittel zur Beobachtung noch sehr verbessert worden sind, wohl schwerlich unternommen werden möchte. Als ein erster Schritt zu einer solchen Untersuchung will ich einige vorläufige Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme mehrerer Salzlösungen, und zur Bestimmung der bei der Lösung desselben Salzes in einzelnen Portionen nach einander absorbirten Wärmemengen beschreiben.

Die Gewinnung genauer Resultate in den Untersuchungen über die specifische Wärme der Salzlösungen ist ausserordentlich schwer, weil die Fehler des Experimentes oft beinahe von derselben Ordnung in der Grösse sind, als die ganzen beobachteten Differenzen. Die Correktionen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft und der Strahlung können nicht mit einiger Sicherheit durch die Anwendung allgemeiner Formeln, welche sich auf zu verschiedenen Zeiten gemachte Versuche stützen, abgeschätzt werden*); und die sorgfältigste Calibrirung des Thermometers kann die verschiedenen Theile der Thermo-

*) Wenn das Gefäss unbedeckt war, so übten Veränderungen in dem hygrometrischen Zustande der Atmosphäre einen sehr merklichen Einfluss auf den Betrag der Abkühlung aus, wenn der Ueberschuss der Temperatur über die Luft nur wenige Grade betrug; und selbst in einem verschlossenen Zimmer wirkte die vermehrte Bewegung der Luft an einem windigen Tage merklich vermehrend auf den Betrag der Abkühlung.

meterröhre nicht bis auf den fünfhundertsten Theil eines Grades vergleichbar machen. Die allgemeine Methode, welche ich bei der Bestimmung der nachstehenden specifischen Wärme befolgt habe, ist dieselbe, welche ich vor einigen Jahren *) beschrieben habe; aber um die oben erwähnte Ungewissheit zu vermeiden, wurden abwechselnde Versuche mit reinem Wasser und der Lösung unter so nahe als möglich identischen Verhältnissen angestellt, und bis zur Erlangung genauer Mittelwerthe wiederholt. Bei diesem Verfahren lässt sich solchen Versuchen ein hoher Grad von Genauigkeit ertheilen.

Die einzigen Salze, deren Lösungen bis jetzt untersucht wurden, sind das salpetersaure Kali, das salpetersaure Natron und das Kochsalz. Sie waren chemisch rein. Auch die Dichtigkeit einer jeden Lösung wurde in Vergleich zum Wasser von derselben Temperatur bestimmt.

Die erste Lösung des salpetersauren Kalis enthielt auf 100 Theile Wasser 25,29 Theile dieses Salzes. Der Wärmewerth des Thermometers mit langem Quecksilberbehälter, welches in der vorhin schon angezogenen Abhandlung beschrieben, wurde in den abwechselnden Versuchen in Bezug auf diese Lösung und auf Wasser gefunden zu

	Lösung I.	Wasser.
	5044	4095
	5047	4107
	5050	4116
Mittel	5047	4106.

Die Lufttemperatur änderte sich während dieser Versuche nur von 18,0° bis 18,5 C.

Eine zweite Lösung enthielt 12,645 und eine dritte 6,322 Theile salpetersaures Kali auf 100 Theile Wasser. Temperatur der Luft von 18,5° bis 18,9° C.

	Lösung II.	Lösung III.	Wasser.
	4600	4393	4118
	4620	4387	4105
	4605	4385	4108
	4610	—	—
Mittel	4610	4387	4110.

Aus diesen Angaben lassen sich die specifischen Wärmen dieser Lösung bei der Temperatur, bei welcher die Versuche

*) *Philos. Transac. for. 1844. p. 34.*

ausgeführt wurden, in Vergleich mit dem Wasser bei denselben Temperaturen leicht berechnen. Sie sind in der folgenden Tabelle zugleich mit der Dichtigkeit der Flüssigkeit zusammengestellt:

	I.	II.	III.
Specifische Wärme	0,8135	0,8915	0,9369
Dichtigkeit	1,1368	1,0728	1,0382.

Die Lösungen des salpetersauren Natrons enthielten 42,49, 21,245 und 10,622 Theile salpetersaures Natron respective auf 100 Theile Wasser. Lufttemperatur bei diesen Versuchen zwischen 17,5° und 18,8°.

	Lösung I.	Wasser.	Lösung II.	Wasser.	Lösung III.	Wasser.
	5261	4107	4775	4116	4499	4116
	5234	4117	4782	4098	4498	4098
	5247	4119	4787	4100	4488	4100
Mittel	5247	4114	4781	4105	4495	4105.

	I.	II.	III.
Specifische Wärme	0,7838	0,8585	0,9131
Dichtigkeit	1,2272	1,1256	1,0652

Von Kochsalz wurden zwei Lösungen untersucht, die erste enthielt 29,215, die zweite 14,607 Chlornatrium auf 100 Theile Wasser. Die Lufttemperatur war nahe constant zwischen 17,9° und 18,0° C.

	Lösung I.	Wasser.	Lösung II.	Wasser.
	5107	4111	4740	4111
	5127	4106	4733	4106
	5128	—	4731	—
Mittel	5121	4108	4735	4108.

	I.	II.
Specifische Wärme	0,8018	0,8671
Dichtigkeit	1,1724	1,0942

Es wird nicht uninteressant sein, diese Zahlen zu vergleichen mit denen, welche man durch Rechnung aus der specifischen Wärme dieser Salze in trocknem Zustande ableiten kann. Die letzteren sind von Avogadro und Regnault zum Gegenstande der Untersuchung gemacht; die Resultate beider stimmen aber nicht gut mit einander überein. Ich habe zu meinen Rechnungen die Zahlen von Regnault benutzt.

Lösung von		Specifische Wärme durch den Versuch	Mittlere specifische Wärme des trocknen Salzes und des Wassers
salpetersaurem Kali	1	0,8135	0,8463
salpetersaurem Kali	2	0,8915	0,9145
salpetersaurem Kali	3	0,9369	0,9566
salpetersaurem Natron	1	0,7838	0,7847
salpetersaurem Natron	2	0,8585	0,8736
salpetersaurem Natron	3	0,9131	0,9307
Chlornatrium	1	0,8018	0,8224
Chlornatrium	2	0,8671	0,9000

Es ist klar, dass die specifische Wärme der Lösungen in jedem Falle kleiner ist als die mittlere specifische Wärme ihrer constituirenden Theile, und das ernstliche Fehler begangen würden, wenn wir die Wärmewerthe der im Laufe unserer Versuche gebildeten Lösungen nach diesem Princip zu berechnen wagen wollten.

Ich habe eine kurze Reihe von Versuchen über die Wärmemengen, welche während der Lösung des salpetersauren Natrons und salpetersauren Kalis bei portionsweiser Hinzufügung zu derselben Flüssigkeit absorbirt werden, angestellt. Die Resultate bestätigen völlig die schon von Graham erhaltenen; da jedoch diese Versuche nur vorläufige Arbeiten zu einer ausgedehnten Untersuchung waren, so ist eine Beschreibung derselben im Detail nicht nöthig. Ich will nur kurz erwähnen, dass, als 12,22 Grm. salpetersaures Natron in 250 Grm. Wasser gelöst, und dieses Experiment mit jeder neuen Lösung wiederholt wurde, bis das Wasser fast gesättigt war, folgende Abnahme der Temperatur beobachtet wurde.

1.	2,80° C.	6.	1,60° C.
2.	2,43 „	7.	1,47 „
3.	2,11 „	8.	1,39 „
4.	1,89 „	9.	1,33 „
5.	1,75 „	10.	1,27 „
		11.	1,21 „

Mit Hülfe der schon bestimmten specifischen Wärme, und der Kenntniss des Wärmewerthes des Gefässes, worin die Versuche ausgeführt wurden (4,3 Grm.) habe ich für die Versuche 1, 4, und 9 die folgenden Zahlen berechnet, welche die Anzahl der Centigrade ausdrücken, durch welche ein Theil Wasser gehoben wird mittelst der Wärme, welche bei der Lösung eines Theiles des Salzes in der Lösung absorbirt wird.

1.	2.	3.
590	407	309.

Als 7,99 Grm. salpetersaures Kali in 250 Grm. Wasser aufgelöst, und diese Operation wie vorher wiederholt wurde, so wurde die folgende successive Abnahme der Temperatur beobachtet.

1.	2,65° C.	5.	2,06° C.
2.	2,49 „	6.	1,97 „
3.	2,34 „	7.	1,87 „
4.	2,22 „	8.	1,75 „

Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser. In einer sorgfältigen Abhandlung über die Thermochemie, welche in Poggendorff's Annalen publicirt wurde, hat Hess den ersten systematischen Versuch gemacht, die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Hydrate der Schwefelsäure erzeugt werden, auf ein bestimmtes Gesetz zu reduciren. Diese Versuche waren nach zwei unterschiedenen Methoden, welche indess nicht genau dieselben Resultate gaben, angestellt. Nach dem ersten oder indirekten Verfahren wurden äquivalente Mengen von SO_3, SO_3HO, $SO_3 2HO$ u. s. w. mit einem sehr grossen Ueberschuss an Wasser gemischt, und die Zunahme der Temperatur in jedem Falle gemessen. Die Differenz zwischen den Zunahmen, welche bei der Mischung irgend zweier Massen mit Wasser sich herausstellte, wurde angenommen als entsprechend derjenigen Wärme, welche erregt wird durch die Verbindung der ersten Masse mit soviel Aequivalenten Wasser als nöthig sind, um sie in die zweite zu verwandeln. Wenn also SO_3HO hinzugefügt zu xHO giebt *a* Wärmeeinheiten, und $SO_3 3HO$ hinzugefügt zu demselben xHO giebt *b* Wärmeeinheiten, so wurde *a*—*b* betrachtet als die Anzahl der Einheiten, welche erhalten werden durch die Verbindung von SO_3HO mit 2HO. Nach dem zweiten oder dem direkten Verfahren wurde jede Masse genau mit einer solchen Menge Wasser, wie sie zur Verwandlung in die folgende Zusammensetzung erfordert wird, gemischt, und durch Beobachtung der Temperaturzunahme einer bestimmten Wassermenge, welche das Gefäss, in welchem die Verbindung vor sich ging, umgab, die Wärme gemessen. Diese Versuche wurden seitdem von Graham, Abria, Fabre und Silbermann wiederholt; ihre Resultate stimmen aber im Allgemeinen nicht mit den Bestimmungen von Hess überein.

Das Grundprincip, welches durch letztere festgestellt wurde, ist, dass hier eine einfache Beziehung zwischen den Zahlen,

welche die bei der Bildung der auf einander folgenden Hydrate der Schwefelsäure entwickelten Wärmemengen bezeichnen, existirt. Wenn wir mit 2*a* diejenige Wärmemenge bezeichnen, welche bei der Verbindung von SO_3HO mit HO frei wird, so ist nach Hess die bei der Bildung der andern Hydrate entwickelte Wärmemenge:

$SO_3 + HO$	8a
$SO_3HO + HO$	2a
$SO_32HO + HO$	a
$SO_33HO + 3HO$	a
$SO_36HO + xHO$	a

In einem früheren Theile seiner Abhandlung giebt Hess 38,85 für den Werth von *a*, aber später ändert er denselben in 46,94, indem er indess immer die Genauigkeit der Verhältnisse beibehält. Es ist schwer zu sehen, wie diess richtig sein kann. Das einzige von Hess über die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser angestellte Experiment gab die Zahl 305, welche zu 46,94 führt, also nicht das Verhältniss 8:2, sondern näher das von 6,5 : 2. Abria erhielt eine noch kleinere Zahl für die Verbindung von SO_3 mit HO. Hier kann daher, wenn man sich auf die Experimente verlassen darf, wenig gezweifelt werden, dass das erste Verhältniss zu hoch ist. Es bleibt noch übrig zu sehen, wie weit die anderen durch spätere Untersuchungen bestätigt worden sind.

Die Coëfficienten von *a* für die drei letzten in vorstehender Tabelle angegebenen Verbindungen, sind nach Graham's Versuchen 0,72, 1,35 und 1,18. Diese Zahlen stimmen mit Hess's Bestimmung nur insofern, als sie anzeigen, dass die Wärme, welche durch die Verbindung SO_3HO mit HO nahe dieselbe ist, als diejenige, welche durch die Verbindung von SO_32HO mit 4HO entwickelt wird.

Die Versuche Abria's wurden nach der direkten Methode, und mit einer ähnlichen Vorrichtung wie sie Hess anwandte, ausgeführt. Obwohl er die Ansicht von Hess, dass die Wärmemengen bei der Verbindung in einfachen Verhältnissen zu einander stehen, annimmt, so gelangte er doch nichtsdestoweniger zu sehr verschiedenen Zahlen für diese Verhältnisse.

	Theorie.	Versuch.
$SO_3 + HO$	6 a	6,02 a
$SO_3HO + HO$	2 a	2,00 a
$SO_32HO + HO$	a	0,95 a
$SO_33HO + HO$	$\frac{4}{8}$ a	0,57 a
$SO_34HO + HO$	$\frac{3}{8}$ a	0,35 a
$SO_35HO + HO$	$\frac{2}{8}$ a	0,22 a.

In den drei letzten Fällen wurden die einfachen Verhältnisse
:r zweiten Kolumne kaum durch die experimentalen Zahlen aus-
:drückt. Die einzige Uebereinstimmung mit den von Hess
:gebenen Verhältnissen ist bei der Verbindung von SO_32HO
it HO, welche nach beiden Experimentatoren genau halb so
el Wärme frei macht, als die Verbindung von SO_3HO mit HO.
:r Werth von *a*, wie ihn Abria giebt, ist 39,33.

Die letzten Versuche über diesen Gegenstand sind von Favre
ıd Silbermann, aus denen ich die folgenden Coëfficiente von
berechnet habe:

$SO_3HO + HO$	2,00 a
$SO_32HO + HO$	0,93 a
$SO_33HO + HO$	0,53 a
$SO_34HO + HO$	0,32 a
$SO_35HO + HO$	0,26 a.

Hess hat sich auch bemüht, die Wärmemengen, welche
ı der Bildung der Hydrate der Salpetersäure entwickelt wer-
:n, durch einfache Verhältnisse auszudrücken; ich muss aber
ıcksichtlich der Details auf die Originalabhandlung verweisen.

Verbindung von Säuren und Basen. In derselben Ab-
ındlung beschreibt Hess eine ausgedehnte Reihe von Versuchen
ɔer Entwickelung von Wärme während der Vereinigung von
:wissen Basen mit Säuren von verschiedenen Concentrations-
:aden. Diese Versuche dienen zur Erläuterung des allgemeinen
:incips, dass bei der Bildung eines chemisch zusammengesetz-
:n Körpers die entwickelte Wärme eine constante Grösse ist,
dem ihr Betrag derselbe bleibt, die Verbindung mag direkt
ıf einmal geschehen oder indirekt in wiederholten Malen. So
ıdet er, dass bei dem Neutralisiren einer wässrigen Lösung von
nmoniak mit Schwefelsäure, welche ein, zwei, drei und sechs
tome Wasser enthält, eine verschiedene Wärmeentwickelung in
dem einzelnen Falle stattfindet, dass aber, wenn man zu den
dem letzten Falle gefundenen Resultaten die durch die Ver-
ndung des ersten Schwefelsäurehydrats mit ein, zwei und
nf Atomen Wasser entwickelte Wärme respective hinzugefügt,

in jedem Falle dieselbe Zahl erhalten wird, als bei der direkten Verbindung mit dem ersten Säurehydrat selbst. Dieser Grundsatz ist richtig; doch ist er beinahe von selbst einleuchtend und erheischt kaum eine so genaue Prüfung.

Die von Hess untersuchten Basen waren Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde, welche er auf verschiedene Weise mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure verband. Der Schluss, zu welchen er gelangte, ist der, dass ein und dieselbe Säure bei ihrer Verbindung mit Aequivalenten verschiedener Basen dieselbe Wärmemenge erzeugt; aber gleichzeitig spricht er einige Zweifel aus, dass dieses Gesetz auf alle ähnlichen Fälle von Verbindungen anwendbar sei. In der That stimmen seine eigenen Versuche mit Kalk und Ammoniak nicht genau damit überein; ich beziehe mich besonders auf seine Versuche mit Ammoniak, welche richtig interpretirt mir klar zu beweisen scheinen, dass diese Base bei ihrer Verbindung mit Säuren weniger Wärme entwickelt als Kali oder Natron, obgleich ich bemerke, dass Hess selbst aus ihnen einen andern Schluss gezogen hat.

Um die Zeit der Veröffentlichung des ersten Theiles der Abhandlung von Hess hatte ich eine Untersuchung über denselben Gegenstand vollendet; aber anstatt concentrirter Lösungen an Säuren und Basen, wandte ich vorher stark mit Wasser verdünnte Flüssigkeiten zur Prüfung der Wärmewirkungen an. Auf diese Weise hoffte ich die zusammengesetzten Wirkungen, welche durch das Zusammentreffen von aufeinanderfolgenden Verbindungen und Zersetzungen verschiedener Art in demselben chemischen Processe entstehen, zu vermeiden, und das Resultat bestätigte vollkommen meine Erwartungen. Der allgemeine aus dieser Untersuchung ableitbare Schluss kann kurz so ausgedrückt werden, dass *die bei der Vereinigung von Säuren und Basen erzeugte Wärme bestimmt wird durch die Basis und nicht durch die Säure.* Die folgenden Specialgesetze werden den grössten Theil der Fälle von chemischer Wirkung, auf welche der vorhergehende Grundsatz angewendet werden kann, umfassen.

1. Ein Aequivalent derselben Basis, verbunden mit verschiedenen Säuren, erzeugt nahe dieselbe Menge von Wärme.

2. Ein Aequivalent derselben Säure, verbunden mit verschiedenen Basen, erzeugt verschiedene Mengen von Wärme.

3. Wenn ein neutrales Salz durch Zusatz von einem oder
hreren Säurenäquivalenten in ein saures Salz verwandelt wird,
findet keine Wärmeentwickelung statt.

4. Wenn ein Doppelsalz gebildet wird durch Vereinigung
eier neutraler Salze, so findet keine Wärmeentwickelung statt.

5. Wenn ein neutrales Salz in ein basisches Salz verwan-
lt wird, so ist die Verbindung von Wärmeentwickelung be-
itet.

6. Wenn eine und dieselbe Basis eine andere aus irgend
ıer neutralen Verbindung ausscheidet, so ist die entwickelte
er absorbirte Wärme stets dieselbe, welches auch die in dem
lze vorhandene Säure sein mag.

Wenn einige Basen (Kali, Natron, Baryt und Strontian) eine
othermale Gruppe, wie man es vielleicht nennen könnte, bilden,
werden solche Basen bei ihrer Verbindung mit einer Säure
eselbe oder nahe dieselbe Menge Wärme, aber keine Wärme
i ihrer gegenseitigen Ausscheidung entwickeln.

Diese Gesetze beabsichtigen nicht diejenigen Wärmeänderun-
n zu umfassen, welche bei der Verwandlung einer wasser-
ien Säure und Basis in ein krystallinisches Salz auftreten. Die
rgänge, durch welche eine solche Verwandlung bewirkt wird, sind
Allgemeinen sehr complicirt und schliessen auf einanderfolgende
rbindungen und Zersetzungen ein. Wir können bei gewöhn-
her Temperatur keine trockne Säure und trockne Base mit
ıander verbinden; und wenn die Verbindung unter Gegenwart
n Wasser stattfindet, so bilden sich erst Hydrate der Säuren
d Basen, welche nachher zersetzt werden, und das zuletzt
haltene krystallinische Salz ist bald wasserleer, bald in Ver-
ıdung mit Wasser. Wo so mannichfach verschiedene Wir-
ngen jede ihre eigene thermische Wirkung hervorbringt, da
ıfache Resultate zu erwarten, wird ganz vergeblich sein, und
s Eingehen in die Betrachtung einiger dieser Wirkungen ohne
ıtersuchung des ganzen Processes wird nur empirische Zahlen
fern. Bei den Versuchen, aus welchen die vorhergehenden Ge-
ze abgeleitet wurden, befanden sich die Säuren und Basen vor
er Verbindung, und nachher der aus ihnen zusammengesetze
rper so nahe als möglich in demselben physikalischen Zu-
nde. Die einzige Veränderung, welche vorging, war die Ver-
ıdung der Säure und der Basis, und die entwickelte Wärme

musste von der Art ihrer Verbindung herrühren. Solche Temperaturveränderungen, wie sie durch die Lösung hervorgebracht werden, waren bei der Hervorbringung jener thermischen Wirkungen auf keine Weise eingeschlossen, da keiner der reagirenden Stoffe unterdess einen festen Zustand annahm. Die unlöslichen Basen bilden freilich eine unvermeidliche Ausnahme von dieser Bestimmung, und in den Versuchen mit ihnen werden die Resultate eine Correktion wegen der durch den Uebergang des festen Zustandes der Basis in der flüssigen erzeugten Wärme erfordern. Da diese Correktion indess, wenn auch unbekannt, doch für dieselbe Basis eine constante Grösse sein muss, so wird ihre Anwendung der directen Prüfung des ersten Gesetzes keinen Eintrag thun.

In einer Untersuchung dieser Art ist es bei den Bemühungen, die Resultate der Experimente zu generalisiren, wichtig, gleichzeitig die Differenzen, welche in besonderen Fällen zwischen diesen Erfahrungsresultaten und den theoretisch abgeleiteten Zahlen stattfinden, hervorzuheben. In dem ganzen Umfange der Wärmelehre ist jetzt kaum ein einziges allgemeines Princip, welches streng mit allen Resultaten der Erfahrung in Uebereinstimmung wäre, entdeckt; und durch Anwendung verbesserter Untersuchungsmethoden sind in den letzten Jahren Abweichungen dieser Art gefunden worden, wo sie früher nicht vermuthet wurden.

In den Versuchen, aus welchen das erste der vorstehenden Gesetze abgeleitet ist, betrug die mittlere Wärme, welche durch die Salpetersäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure entwickelt wurde, 6,61°, während die grösste Abweichung von dem Mittel einerseits nur bis auf 0,15° stieg; und eine ähnliche Bemerkung gilt mit Bezug auf die Verbindungen des Natrons, des Baryts und des Ammoniaks. Andererseits entwickelt die Schwefelsäure ungefähr 0,7° mehr und die Citronen-, Wein- und Bernsteinsäure ungefähr 0,5° weniger als die mittlere Quantität. Um festzustellen, ob diese Abweichungen von dem Zustande der Verdünnungen der Lösungen abhingen, wiederholte ich diese Versuche kürzlich mit Lösung von halb so grosser Concentration, aber obwohl nur die Hälfte der Wärme erhalten wurde, ergaben sich stets ähnliche Unterschiede. Wenn wir, anstatt gerade die Menge der Schwefelsäure zu nehmen, welche die Base sättigt,

einen grossen Ueberschuss derselben anwenden, so beträgt die während der Verbindung erzeugte Wärme noch 0,2° weniger, wodurch die bei dieser Säure vorhandene Anomalie auf ungefähr 0,5° reducirt wird. Da die schweflige Säure früher nicht untersucht war, so habe ich kürzlich einige Versuche über ihre thermischen Beziehungen zu den Basen, deren Resultate sehr interessant sind, angestellt. Obwohl sie eine von den schwächsten Säuren ist, so stimmt sie doch fast genau mit der Schwefelsäure hinsichtlich der durch ihre Verbindung mit dem Kali entwickelten Wärme überein. In verschiedenen sorgfältig ausgeführten Versuchen unterschied sich die Temperaturzunahme um nicht mehr als 0,05°. Hält man diess zusammen mit der Thatsache, dass Säuren, welche in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaft so sehr verschieden sind, wie die Salpetersäure, Borsäure und Oxalsäure, doch fast genau denselben Betrag von Wärme durch ihre Verbindung entwickeln, so wird man, glaube ich, wenig zögern, die bereits erwähnten Abweichungen dem Einflusse äusserer Ursachen zuzuschreiben, und die Wahrheit des Princips, dass die bei der Verbindung entwickelte Wärme abhängt von der Neutralisation oder Verbindung der Basis, und nicht von der Natur der Säure, durch welche die Basis neutralisirt wird, anzuerkennen. Dass andere schwächer wirkende Ursachen von Temperaturveränderungen in der That vorhanden sind, lässt sich durch die folgende Thatsache beweisen. Wenn wir zu einer neutralen Lösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure setzen, so wird nach geschehener Verbindung eine geringe Erniedrigung der Temperatur von ungefähr 0,1° eintreten; wenn wir denselben Versuch mit schwefliger Säure wiederholen, so wird eine Zunahme der Temperatur von ungefähr gleichem Betrage beobachtet, während bei der Oxalsäure keine thermische Aenderung irgend einer Art sich zeigt. Nun ist es sehr wahrscheinlich, dass dieselben Ursachen, welche diese geringen thermischen Wirkungen erzeugten, während der ursprünglichen Verbindung der Säure und Basis zur Wirkung kommen, und wenn diess statt hat, werden sie Anomalien unter den entwickelten Wärmemengen erzeugen.

Es giebt eine wichtige Bedingung, welche, so weit meine Untersuchungen reichen, erfüllt sein muss, wenn das erste Gesetz Geltung behalten soll, nämlich, dass die Säure die Kraft

hat, die alkalische Reaktion der Basen zu neutralisiren. Aus diesem Grunde entwickelt die Blausäure, die Kohlensäure und die arsenige Säure nicht dieselbe Wärmemenge bei ihrer Verbindung mit dem Kali als die anderen Säuren. Die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser hindert eine genauere Untersuchung ihrer thermischen Reaktion; jedoch bei wiederholten Versuchen habe ich 0,25° F bei der Verbindung mit derselben Menge Kali erhalten, welche unter ähnlichen Umständen mit Salpetersäure 0,34° gab. Obwohl ein grosser Ueberschuss von arseniger Säure genommen wurde, um durch die That zu beweisen, dass weitere Zusätze keine neue Entwickelung von Wärme veranlassten, so zeigte die Lösung doch fortwährend eine alkalische Reaktion. Dasselbe gilt von der Blausäure und Kohlensäure. In dem Falle solcher Basen, wie das Kupferoxyd, deren Salze alle eine saure Reaktion zeigen, findet diess Kriterium keine Anwendung; aber die exceptionellen Säuren sind so wenige, und ihre Eigenthümlichkeit so wohl bezeichnet, dass sie den experimentalen Untersuchungen eine geringe Schwierigkeit machen.

Die Wärmemengen, welche bei der Verbindung verschiedener Basen mit derselben Säure entwickelt werden, sind so verschieden, dass es unmöglich ist, besondere Beweise für das zweite Gesetz anzuführen. In diesem Falle hat die neutralisirende Kraft keinen augenfälligen Einfluss auf die Resultate, da Silberoxyd, welches nach dem Reagenzpapiere neutrale Salze mit den stärksten Säuren bildet, eine der schwächsten Basen ist, wenn deren thermische Kraft gemessen wird. Es entwickelt in der That wenig mehr als ein Drittel der Wärme, welche Kali bei seiner Verbindung mit den Säuren erzeugt.

Die neueren Versuche von Graham, Favre und Silbermann bestätigen die Genauigkeit der Thatsache, aus welcher das zweite und dritte Gesetz abgeleitet wurde, dass keine Wärme entwickelt wird bei der Mischung neutraler Salze oder eines neutralen Salzes und einer Säure*). Es ist indess, wie

*) Geringe Aenderungen der Temperatur mögen indess zufällig sich zeigen, aber in einigen Fällen als eine Entwickelung, in andern als eine Absorption von Wärme. Diese thermischen Wirkungen rühren augenscheinlich von Ursachen her, die gänzlich von denen, welche die *Verbindung* der Säuren und Basen bewirken, verschieden sind.

Graham bemerkt hat, schwer, positive Beweise für das Vorgehen der Verbindung, wenn solche Lösungen in Contakt gebracht werden, zu erhalten. Favre und Silbermann sind in der That der Ansicht, dass saure Salze in dem Zustande der Lösung nicht bestehen können.

Doppelte Zersetzungen. Wenn Lösungen zweier Neutralsalze gemischt werden, und durch ihre gegenseitige Zerlegung ein Niederschlag erfolgt, so findet stets eine Entwickelung von Wärme statt, welche in ihrem Betrage, wenn auch nicht beträchtlich, doch vollkommen bestimmt ist. Diese rührt aber ganz und gar nicht von den Bestandtheilen des Niederschlags her, indem diese ihren flüssigen Zustand in den festen umwandeln, weil sie für denselben Niederschlag nicht immer dieselbe ist, sondern sie ist hauptsächlich abhängig von der latenten Wärme des Niederschlages. Wenn der letztere Krystallisationswasser enthält, so ist die entwickelte Wärme grösser, als wenn ein wasserfreier Niederschlag gebildet wird. Versuche dieser Art scheinen auf den ersten Blick ausserordentlich einfach zu sein; indess ist es oft schwierig, genaue Resultate zu erhalten wegen der Länge der Zeit, während welcher die Wärme fortfährt sich zu entwickeln, selbst wenn die Verbindung durch lebhafte Bewegung unterstützt wird.

Der Niederschlag der Baryt- und Bleisalze durch ein lösliches schwefelsaures Salz scheint zur Untersuchung günstige Bedingungen zu gewähren, und demzufolge habe ich eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit diesen Klassen von Salzen angestellt. Diess ist in der That der einzige Theil der Untersuchung, den ich zu vollenden im Stande gewesen bin. Einige andere Beispiele von doppelter Zersetzung will ich indess noch anführen.

Chlorbaryum und schwefelsaure Magnesia. Von sorgfältig gereinigtem und unmittelbar vor dem Versuche bei schwacher Rothglühhitze getrocknetem Chlorbaryum wurden 16,94 Grm. zu jedem Versuche genommen; diese sind äquivalent mit 19,00 Grm. schwefelsaurem Baryt. Das Gewicht der trocknen schwefelsauren Magnesia war 10,3 Grm., also ein wenig mehr als zur vollständigen Zersetzung des Chlorbaryums erfordert wurde. Das ganze Gewicht des zur Lösung der Salze angewendeten Wassers war 234 Grm., von welchem ein Drittheil zur Lösung

der schwefelsauren Magnesia, die übrigen zwei Dritttheile zur Lösung des Chlorbaryums angewendet wurden. Die Lösungen waren enthalten in Gefässen aus dünnem Kupfer, deren kleineres, nachdem es mit der Lösung gefüllt war, in dem grösseren schwamm und in schnelle Rotation gesetzt werden konnte, um in kurzer Zeit eine vollständige Gleichheit der Temperatur durch den ganzen Apparat herzustellen. Das Thermometer erreichte nach der Mischung der beiden Lösungen seinen höchsten Stand nach 8 Minuten. Ich habe anderwärts die Vorsichtsmassregeln, welche bei diesen Versuchen zu beachten sind, angegeben, und will sie deshalb hier nicht wiederholen. In den folgenden Zusammenstellungen habe ich angegeben die Temperatur der Luft, die beobachtete Zunahme derselben nach dem hunderttheiligen Maasse, und die Anzahl der Grade, durch welche 1 Grm. Wasser gehoben wird mittelst der Bildung von 1 Grm. und 1 Aequivalent (Sauerstoff = 1) des Niederschlags. Bei der Berechnung dieser letzteren Zahl wurden in der beobachteten Temperaturzunahme alle die gewöhnlichen Correktionen angebracht.

Temperatur der Luft	18,3°	14,4°
Beobachtete Zunahme	1,95°	1,96°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	25,4°	25,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	368,9°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Natron. Es wurde dasselbe Gewicht Clorbaryum wie zuvor genommen und ein äquivalentes Gewicht von schwefelsaurem Natron.

Temperatur der Luft	20,2°	18,7°
Beobachtete Zunahme	1,57°	1,55°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	20,4°	20,1°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	294,5°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	19,7°	19,8°
Beobachtete Zunahme	1,69°	1,72°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	22,2°	22,4°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	325,1°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Eisenoxydul.

Temperatur der Luft	18,8°
Beobachtete Zunahme	1,99°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	25,6°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	373,2°.

Chlorbaryum und schwefelsaures Kupferoxyd.

Temperatur der Luft	17,5°	17,6°
Beobachtete Zunahme	1,85°	1,86°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	24,7°	24,6°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	359,4°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Ammoniak.

Temperatur der Luft	11,3°	11,1°
Beobachtete Zunahme	1,85°	1,84°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	24,2°	24,1°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	352,1°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaure Magnesia. Da er salpetersaure Baryt in Wasser weniger löslich ist, so wurden ır 10,6 Grm. genommen, welches gerade der Hälfte des in den ›rstehenden Versuchen angewendeten Chlorbaryums äquivalent t. Die Menge der übrigen Salze wurde nach demselben Veriltniss reducirt.

Temperatur der Luft	13,9°	14,4°
Beobachtete Zunahme	0,82°	0,82°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	22,2°	21,2°
Wärme für 1 Aequ BaO, SO_3	316,4°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron.

Temperatur der Luft	14,4°
Beobachtete Zunahme	0,75°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	20,5°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	298,0°.

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	13,9°	14,1°
Beobachtete Zunahme	0,83°	0,83°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	22,0°	22,0°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	320,7°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Kupferoxyd.

Temperatur der Luft	14,4°	15,4°
Beobachtete Zunahme	0,88°	0,01°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	23,0°	24,5°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	346,2°.	

Die Bleisalze wurden zunächst untersucht. Der Niederhlag des schwefelsauren Bleis geschieht mit derselben Leichgkeit als der des schwefelsauren Baryts; das Thermometer ericht seinen höchsten Stand nach der Mischung in 8 Minuten.

Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaure Magnesia. Das sigsaure Bleioxyd war rein und krystallisirt; 4,17 Grm. zertzt durch oxalsaures Ammoniak gaben 2,454 Grm. Bleioxyd, ıs genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Salzes ereinstimmt. In jedem der folgenden Versuche wurden 30,80 m. essigsaures Bleioxyd genommen, entsprechend 24,63 Grm. hwefelsaurem Bleioxyd.

Temperatur der Luft	12,7°	13,3°
Beobachtete Zunahme	1,01°	0,97°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO_3	9,9°	9,9°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO_3	187,6°.	

Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron.

Temperatur der Luft	12,3°	12,2°
Beobachtete Zunahme	0,84°	0,86°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO_3	8,3°	8,5°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO_3	159,2°.	

Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	12,3°	13,9°
Beobachtete Zunahme	0,41°	6,37°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO_3	4,1°	3,7°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO_3	73,9°.	

In dem letzten Versuche bildete sich der Niederschlag so langsam, dass das Thermometer erst 13 Minuten nach der Mischung seinen höchsten Stand erreichte.

Wenn Bleisalze durch ein neutrales oxalsaures Salz niedergeschlagen werden, so ist die Wärme, welche entwickelt wird, grösser, als wenn sie durch ein schwefelsaures Salz niedergeschlagen werden. Ich habe die Zunahmen der Temperatur bei dieser Klasse von Niederschlägen noch nicht untersucht, aber in einem Versuche, wobei essigsaures Bleioxyd durch oxalsaures Kali niedergeschlagen wurde, ergaben sich 36,2 Wärmeeinheiten für jedes Gramm oxalsauren Bleioxyds.

In den sogleich zu beschreibenden Versuchen wurde die eine neutrale Lösung durch eine verdünnte Säure ersetzt.

Chlorbaryum und Schwefelsäure. Dieselbe Menge Chlorbaryum und Wasser wie in dem Versuche mit den neutralen schwefelsauren Salzen wurde angewendet. Ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure wurde genommen, um des vollständigen Niederschlages sicher zu sein.

Temperatur der Luft	17,8°	18,4°	15,1°	9,8°
Beobachtete Zunahme	3,44°	3,46°	3,38°	3,42°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	45,6°	45,6°	44,0°	44,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	654,6°.			

Salpetersaurer Baryt und Schwefelsäure. Wie in den früheren Versuchen wurde die gewöhnlich angewandte äquivalente Menge nur halb genommen.

Temperatur der Luft	15,0°	15,3°
Beobachtete Zunahme	1,50°	1,49°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	40,4°	39,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	580,2°.	

Essigsaurer Baryt und Schwefelsäure. Auch in diesem Falle wurde nur das halbe Aequivalent genommen.

Temperatur der Luft	12,3°	12,5°
Beobachtete Zunahme	1,90°	1,91°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO_3	49,5°	49,3°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO_3	720,2°.	

Essigsaurer Baryt und Oxalsäure. 11,2 Grm. essigsaurer Baryt und 5,33 Grm. Oxalsäure wurden genommen.

Temperatur der Luft	12,3°	12,8°
Beobachtete Zunahme	1,19°	1,19°
Wärme für 1 Grm. BaO, C_2O_3	22,1°	21,8°
Wärme für 1 Aequ. BaO, C_2O_3	309,0°.	

Essigsaures Bleioxyd und Schwefelsäure. 30,8 Grm. essigsaures Bleioxyd und ein Aequivalent der Säure wurden angewandt.

Temperatur der Luft	14,9°	14,1°
Beobachtete Zunahme	2,84°	2,86°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO_3	28,0°	29,2°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO_3	542,0°.	

Salpetersaures Bleioxyd und Schwefelsäure. 26,26 Grm. salpetersaures Bleioxyd wurden genommen.

Temperatur der Luft	9,8°	10,3°
Beobachtete Zunahme	1,63°	1,66°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO_3	16,3°	16,4°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO_3	309,8°.	

Essigsaures Bleioxyd und Oxalsäure. 15,4 Grm. essigsaures Bleioxyd wurde genommen.

Temperatur der Luft	9,8°
Beobachtete Zunahme	2,12°
Wärme für 1 Grm. PbO, C_2O_3	4,3°
Wärme für 1 Aequ. PbO, C_2O_3	792,9°,

Diese Versuche können nur als Vorläufer einer ausgedehnten Untersuchung betrachtet werden; es würde zu voreilig sein, aus so beschränkten Daten allgemeine Schlüsse zu ziehen zu suchen.

2. *Auflösung der Metalle in Salpetersäure.* Jeder Chemiker kennt die heftige Einwirkung der Salpetersäure auf Zink und Kupfer, und die reichliche Gasentwickelung, von welcher sie begleitet wird. Aber die Leichtigkeit, mit welcher dieses Gas durch die Säurelösung condensirt werden kann, ist wahrscheinlich nicht so allgemein bekannt, und der Versuch kann, wenn er zum ersten Male gemacht wird, nicht verfehlen Ueberraschung zu erregen. Wenn ein enges Gefäss von dünnem deutschen Glase, dessen Inhalt ungefähr ½ Unze Flüssigkeit beträgt, halb mit Salpetersäure von Dichtigkeit 1,4 angefüllt, und ein Zink-

streifen in den obern Theile so aufgehangen wird, dass er die Säure nicht berührt, wenn dann diese Flasche hermetisch verschlossen, und endlich, während sie mit Wasser umgeben ist, umgekehrt wird, so beginnt eine sehr heftige Einwirkung aber ohne das Gefäss zu zersprengen. Nachdem diese Thatsache festgestellt war, gab es bei der Messung der während der Auflösung der Metalle in Salpetersäure entwickelten Wärme nur geringe Schwierigkeiten. Das Metall wurde gewogen in einer an dem einen Ende offenen Glasröhre, welche in das dünne Glasgefäss, welche die Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,4 enthielt, eingeführt wurde. Dieses letztere wurde dann sorgfältig verschlossen, in ein mit Wasser gefülltes kupferes Gefäss gebracht, und in einem metallischen Cylinder, welcher sich drehen liess, aufgehangen. Bei Umkehrung der Vorrichtung kamen Metall und Säure mit einander in Berührung, und die Auflösung war in wenig Secunden vollendet. Die Rotation wurde nachher noch 5 Minuten fortgesetzt, was hinreichte, um die erzeugte Wärme durch jeden Theil des Calorimeters zu verbreiten.

Auflösung des Zinks in Salpetersäure.

	I.	II.	III.	IV.
Temperatur der Luft	4,5°	6,2°	8,0°	5,8°
Beobachtete Zunahme	2,66°	2,78°	2,83°	2,71°
Corrigirte Zunahme	2,65°	2,77°	2,82°	2,71°
Gewicht des Zinkes	0,587 Grm.	0,600 Grm.	0,615 Grm.	0,604 Grm.
Gewicht des Wassers	294,8 Grm.	284,4 Grm.	289,3 Grm.	294,6 Grm.
Werth der Säure	7,4 Grm.	6,9 Grm.	6,5 Grm.	6,6 Grm.
Werth des Gefässes	14,3 Grm.	14,3 Grm.	14,3 Grm.	14,3 Grm.
Wärme durch Verbindung	1429	1411	1422	1420.

Hieraus erhalten wir also die Wärme, welche sich erzeugt während der Auflösung in Salpetersäure von

1 Grm. Zink	1420
1 Aequ. Zink	5857.

Auflösung des Kupfers in Salpetersäure.

	I.	II	III.	IV.
Temperatur der Luft	8,9°	6,8°	7,8°	8,5°
Beobachtete Zunahme	2,56°	2,58°	2,58°	2,57°
Corrigirte Zunahme	2,55°	2,56°	2,57°	2,56°
Gewicht des Kupfers	1,202 Grm.	1,204 Grm.	1,206 Grm.	1,213 Grm.
Gewicht des Wassers	274,2 Grm.	273,2 Grm.	273,3 Grm.	275,4 Grm.
Werth der Säure	14,5 Grm.	16,8 Grm.	15,6 Grm.	15,5 Grm.
Werth des Gefässes	16,8 Grm.	16,8 Grm.	16,8 Grm.	16,8 Grm.
Wärme durch Verbindung	648	652	651	650.

Wir erhalten also die Wärme, welche sich erzeugt während der Auflösung in Salpetersäure von

1 Grm. Kupfer	650
1 Aequ. Kupfer	2578.

Ich habe einige Versuche gemacht, um die Wärme, welche durch die Auflösung des Eisens in Salpetersäure erzeugt wird, zu bestimmen; aber obgleich die Säure von verschiedenem Concentrationsgrade angewandt wurde, war ich doch nicht im Stande genügende Resultate zu erlangen, weil das Eisen den passiven Zustand annahm, bevor eine Menge hinreichend die Temperatur des Wassers im Calorimeter um 1° zu erhöhen aufgelöst worden war. Silber, Wismuth und andere Metalle wurden auch versucht, aber die Auflösung geschah nicht mit hinreichender Schnelligkeit.

Die Zahlen 5857 und 2578, welche oben erhalten wurden, stehen in demselben Verhältniss als 5366 und 2394, die nach meinen Experimenten (und die Reultate weichen wenig von denen Dulong's ab) diejenigen Wärmemengen ausdrücken, welche bei der Verbrennung des Zinks und Kupfers im Sauerstoffgase frei werden. Diess beweist deutlich, dass die Oxydation der Metalle die Hauptursache der während ihrer Auflösung in Salpetersäure erzeugten Wärme ist. Indess existiren noch andere Ursachen thermischer Veränderungen, welche einen bedeutenden Einfluss ausüben müssen. Dahin gehören die Verbindungen des Oxyds mit der Salpetersäure, die Trennung der Elemente eines Theiles Salpetersäure während der Auflösung, und die Condensation des Sauerstoffgases der Verbrennung. Aus diesen und anderen Umständen ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Zahlen, welche die bei diesen Reaktionen entwickelten Wärmemengen darstellen, in allen andern Fällen nicht so nahe in demselben Verhältniss gefunden werden als in den vorhergehenden Beispielen; indess kann man annehmen, dass die allgemeinen Resultate dieselben sein werden, und dass diejenigen Metalle, welche bei ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase einen grösseren Betrag von Wärme entwickeln, auch einen grösseren Betrag von Wärme bei ihrer Auflösung in Salpetersäure geben werden.

Die Wärme, welche bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersalzsäure erzeugt wird, ist nach dem Resultate eines einzigen Versuchs ungefähr $\frac{1}{7}$ kleiner als die bei seiner Auflösung in Salpetersäure erzeugte.

Metallische Substitutionen. Ich habe neulich diesen Theil

des vorliegenden Gegenstandes in so ausführlicher Weise in einem Schreiben in den *Philosophical Transactions* behandelt, dass ich hier nur das allgemeine Resultat der Untersuchung angeben will: „Wenn ein Aequivalent eines und desselben Metalls ein anderes in einer Lösung irgend eines seiner Salze von derselben Ordnung ersetzt, so ist die entwickelte Wärme stets dieselbe; aber eine Aenderung in einem der Metalle erzeugt eine verschiedene Entwickelung von Wärme.“ Diess ist augenscheinlich ein Gesetz analog demjenigen, welches schon für die thermische Aenderung, welche die basischen Substitutionen begleiten, festgestellt ist. Die numerischen Werthe sind indess in ihrem Detail ganz verschieden.

Verbrennungen im Sauerstoffgase. Seit der Zeit, wo Lavoisier seine berühmten Experimente über die durch die Verbrennung erzeugte Wärme bekannt machte, hat dieser Gegenstand oft die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen. Aber es waren nur wenige Resultate von einigem wissenschaftlichen Werthe erlangt worden bis zu der Veröffentlichung, (die erst nach dem Tode erfolgte), von Dulong's schätzbaren Untersuchungen, welche die Basis aller folgenden Untersuchungen bilden. Späterhin haben Grassi, Favre und Silbermann denselben Gegenstand bearbeitet, und ich selbst habe kürzlich eine Reihe von Versuchen hierüber, welche vor einigen Jahren gemacht waren, veröffentlicht. Mit Ausnahme einiger von Grassi's Resultaten stimmen die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen sehr nahe mit einander überein, und wir dürfen daher diejenigen Wärmemengen, welche bei der Verbindung von Sauerstoff mit den wichtigsten einfachen Körpern und einiger ihrer Zusammensetzungen entwickelt werden, als mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmt betrachten. Favre und Silberman haben auch die Verbrennung der Kohle in Stickoxydulgase geprüft. Eine übersichtliche Tabelle fast aller bisher erhaltenen numerischen Resultate findet sich in der jüngst von der *Cavendish Society* veröffentlichten Ausgabe von Gmelin's Handbuch der Chemie. Ich beschränke mich hier deshalb auf wenige allgemeine Bemerkungen.

Die folgenden Körper, nämlich Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Cyangas, Eisen, Zinn und Antimon entwickeln in ihren gewöhnlichen physikalischen Zuständen nahe denselben Betrag von Wärme bei ihrer Verbindung mit einem gleichen Volumen

Sauerstoff. Die Zahlen, welche die Verbindungswärme in diesen Fällen ausdrücken, unterscheiden sich in der That um nicht mehr als den $\frac{1}{40}$ Theil der ganzen Menge, ein Unterschied, der nahe mit der Fehlergrenze dieser Versuche zusammenfällt. Diese Bemerkung findet nur Anwendung auf die unmittelbar beim Versuch gemessenen Wärmemengen. Wenn wir aber Correktionen für die durch die Aenderungen des physikalischen Zustandes, welche bei einigen dieser Verbrennungen vorkommen, erzeugte Wärme anbringen, so wird diese Uebereinstimmung nicht länger wahrgenommen. So wird bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases der resultirende zusammengesetzte Körper im gasförmigen Zustande erhalten, während derselbe bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Laufe des Experiments sich zu einer Flüssigkeit condensirt; und wenn wir von der in diesem letzten Fall entwickelten ganzen Wärmemenge diejenige welche von der Condensation des Wasserdampfes herrührt, abziehen, so wird das Resultat nicht länger mit der in dem ersten Falle entwickelten Wärmemenge übereinstimmen. Das Zinnoxydul kann wahrscheinlich auch der vorstehenden Liste noch zugefügt werden, und vielleicht auch der Phosphor, welcher indess ein wenig mehr Wärme als die übrigen Körper entwickelt.

Schwefel, Kupfer und Kupferoxydul entwickeln während ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase ein wenig mehr als die Hälfte derjenigen Wärmemenge, welche die vorhergehende Klasse der Körper erzeugt. Die Kohle nimmt einen mittleren Platz ein, während Zink eine reichlichere Wärmemenge als irgend einer der erwähnten Körper, und Kalium eine noch reichlichere als das Zink hervorbringt. Die Verbrennung einer grossen Zahl von Kohlenwasserstoffarten, Alkoholen, Aethern und organischen Säuren ist von Favre und Silbermann untersucht worden. Diese Versuche beweisen die Ansicht als irrig, dass, wenn wir den Sauerstoff in der Form von Wasser abziehen, die zurückbleibenden Elemente denselben Betrag von Wärme liefern, als wenn sie im freien Zustande wären.

Bei der Reduktion des Eisenoxyds durch Wasserstoffgas findet keine wahrnehmbare Entwickelung von Wärme statt, während es bekannt ist, dass bei der Reduktion des Kupferoxyds durch dasselbe Gas eine Feuererscheinung sich zeigt, wenn nicht der Versuch sehr langsam durchgeführt wird. Diese Erscheinung

erklärt sich auf einmal durch die Thatsache, dass bei der Verbindung mit Sauerstoff der Wasserstoff nahe dieselbe Menge Wärme entwickelt als das Eisen, aber zwei Mal so viel Wärme als das Kupfer.

Favre und Silbermann haben beobachtet, dass auf die Verbrennungswärme der physikalische Zustand, in welchem sich der brennbare Körper vor der Verbrennung befindet, einen beträchtlichen Einfluss hat. Nach ihren Versuchen entwickelt die Kohle in der Form als Diamant 7824 Wärmeeinheiten während ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase; in der Form von Graphit 7778 Einheiten; und in der Form von Holzkohle 8080 Einheiten. Nach meinen und Despretz's Versuchen erzeugt die Verbrennung der Holzkohle nur ungefähr 7900 Einheiten. Favre und Silbermann haben auch angenommen, dass sie im Stande wären, Unterschiede in der Menge der von dem Schwefel in seinen verschiedenen allotropischen Zuständen entwickelten Wärme aufzufinden. Dieselben Chemiker haben auch die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass eine grössere Wärmemenge durch die Verbrennung der Kohle im Stickoxydulgase als im Sauerstoffgase entwickelt wird. Hieraus würde folgen, dass bei der Trennung der Elemente des Stickstoffgases Wärme frei würde. In Uebereinstimmung hiermit ergab sich beim Hindurchleiten des Stickoxydulgases durch eine mittelst glühender Kohlen in einer passenden Vorrichtung bis zum Rothglühen erhitzten Platinröhre, dass eine grössere Wärmemenge wirklich entwickelt worden war, als aus dem Gewichte der verbrannten Kohlen erklärt werden konnte.

Verbrennungen im Chlorgase. Vor einigen Jahren veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung über diejenigen Wärmemengen, welche bei der Verbindung des Zinks und Eisens mit Chlor, Brom und Jod entwickelt werden; und kürzlich habe ich einen Bericht über eine Reihe von Versuchen über die Verbrennung des Kaliums, Zinns, Antimons, Quecksilbers, Phosphors und Kupfers im Chlorgase gegeben. So viel mir bekannt ist, sind die einzigen andern Experimente die, welche Abria über die Verbrennung des Wasserstoffs und Phosphors im Chlorgase beschrieben hat. Aus einer Vergleichung dieser Resultate erhellt, dass in einigen Fällen die während der Verbrennung desselben Metalles im Sauerstoff- und Chlorgase entwickelten Wärmemengen *dieselben* sind. Diese Bemerkung findet besonders Anwendung

auf Eisen, Zinn und Antimon. Zink indess entwickelt eine grössere Wärmemenge mit Chlorgas (6309 Einheiten) als mit Sauerstoff (5366 Einheiten), und Kupfer nahe zwei Mal soviel (3805 und 2394 Einheiten). Phosphor dagegen giebt weniger Wärme mit Chlor als mit Sauerstoff (2683 und 4509 Einheiten). Aus der Vergleichung der Wärmemenge, welche durch die verschiedenen Stoffe bei ihrer Verbindung mit demselben Volumen Chlor entwickelt wird, ergiebt sich, dass Kalium einen grösseren Betrag von Wärme freimacht als irgend einer der bisher untersuchten Stoffe, zwei Mal so viel als Zink, und nahe vier Mal so viel als Zinn, Antimon und Kupfer.

Verbindungen des Broms und Jods. Die Wärme, welche ein und derselbe Körper bei seiner Verbindung mit Brom entwickelt ist geringer als bei seiner Verbindung mit Chlor, und mit Jod wieder geringer als mit Brom. Die grössere Wärmeentwickelung bei Chlor ist zum geringsten Theile dem Umstande zuzuschreiben, dass diess Element vor der Verbindung im gasförmigen Zustande sich befindet. In einigen neueren Versuchen habe ich beobachtet, dass die Wärmemengen, welche bei der Verwandlung äquivalenter Lösungen der Sesquichloride, Sesquibromide und Sesquijodide von Eisen in die entsprechenden Protozusammensetzungen entwickelt wurden, gleich waren. Wenn eine Lösung des Protochlorids von Eisen durch Behandlung mit Chlorgas in Sesquichlorid verwandelt wird, so zeigt sich eine bestimmte Entwickelung von Wärme, ebenso wie bei der Bildung des Sesquibromids von Eisen durch die Verbindung des Protobromids mit Brom; indess bei der entsprechenden Reaktion zwischen dem Protojodid von Eisen und Jod kann keine Aenderung der Temperatur wahrgenommen werden.

LXV.

Ueber den Hydrargillit aus Brasilien.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe vor einiger Zeit ein Mineral aus Brasilien untersucht*), welches bis dahin als Wahvellit gegolten hatte, nach

*) *Gelehrte Anzeigen 1847.* No. 112.

meiner Analyse aber als das Thonerdehydrat $\dddot{\mathrm{Al}}\dot{\mathrm{H}}_3$ sich ergab oder als mit Rose's Hydrargillit vom Ural übereinstimmend. Kürzlich schickte mir Herr Lomel von Heidelberg ein ebenfalls aus Brasilien stammendes, gewöhnlich für Stilbit angesehenes Mineral, welches ihm aber problematisch schien und einer näheren Untersuchung bedürfend. Dieses Mineral bildet krustenartige Ueberzüge auf Klüften und Spalten eines zersetzten Glimmerschiefers und hat viele Aehnlichkeit mit manchen sogenannten Zeolithen, von welchen es ein Löthrohrversuch freilich sogleich unterscheidet. Es zeigt strahlig blättrige Struktur und bildet kugliche Zusammenhäufungen mit ausgehenden Krystallen, welche aber wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmbar sind, doch glaubte ich mit der Lupe rechtwinklige Prismen zu erkennen. Die Farbe des Minerals ist graulich-gelblichweiss, es ist durchscheinend, auf den Spaltungsflächen perlmutter- sonst glasglänzend, die Härte zwischen Kalkspath und Flussspath.

Vor dem Löthrohre brennt sich das Mineral weiss und verliert den Glanz, kleine Büschel zertheilen sich nach den vollkommenen Blätterdurchgängen, dünne Splitter sind unschmelzbar. Mit Kobaltauflösung befeuchtet und geglüht wird es schön blau. Es kann weder unmittelbar noch nach vorhergegangenem Befeuchten mit Schwefelsäure eine Färbung der Flamme erkannt werden. Im Kolben erhält man viel Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt.

Von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure wird das Pulver nur schwer aufgelöst. Salzsaurer Baryt giebt eine höchst geringe Spur von Schwefelsäure an. In concentrirter Schwefelsäure ist es vollständig auflöslich, nach Zusatz von schwefelsaurem Kali krystallisirt Alaun aus der Auflösung.

In Kalilauge ist es ebenfalls leicht auflöslich, die Analyse gab:

Thonerde mit einer Spur von Kieselerde	67,26
Wasser	32,39
	99,65.

Die Formel ist also $\dddot{\mathrm{Al}}\dot{\mathrm{H}}_3$ und das Mineral gehört zu der Species Hydrargillit, wobei nur auffallend, dass an den freilich sehr kleinen Krystallen kein hexagonaler Charakter zu bemerken ist, sondern dass sie wie oben bemerkt rechtwinklige Prismen *zu bilden* scheinen.

Ich unterliess nicht, das Mineral auf einen möglichen Gehalt an Phosphorsäure zu untersuchen und bei dieser Gelegenheit unternahm ich auch eine genauere Prüfung der von Fresenius angegebenen Methode, die Phosphorsäure aus Thonphosphaten zu scheiden, da Hermann*) bei seiner Analyse des nordamerikanischen Gibbsits nach dieser Methode sehr ungleiche Resultate erlangt hatte. Die Probe ist in der That nicht so unfehlbar als sie unter geeigneten Umständen angestellt zu sein scheint. Es hängt nämlich das Gelingen davon ab, dass man nicht zu viel und nicht zu wenig Weinsteinsäure der Auflösung zusetzt. Setzt man zu viel zu, so erhält man keinen Niederschlag, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man frisch gefällte phosphorsaure Magnesia in einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure auflöst und dann Aetzammoniak im Ueberschuss zusetzt, es findet keine Fällung statt.

Ich habe mancherlei Versuche angestellt um auf nassem Wege mit Sicherheit die Phosphorsäure von Thonphosphaten nachweisen zu können, was man nach den Methoden von Fuchs und Hermann allerdings kann, doch sind sie etwas zu weitläufig. Mit Abänderung der Fuchs'schen Methode bin ich zu folgendem Verfahren gekommen, welches mit wenig Umständlichkeiten verbunden ist, und die gewünschte Sicherheit gewährt. Die zu untersuchende Probe wird in möglichst wenig Kalilauge aufgelöst und der Auflösung ein ungefähr gleiches Volumen Wasserglasauflösung zugesetzt. Das Gemisch, welches meistens einen Niederschlag hervorbringt, wird nun in einer Porcellanschale mit Essigsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt und dann mit Zusatz des nöthigen Wassers filtrirt. Dem Filtrat setzt man essigsaures Bleioxyd zu und erhält, wenn Phosphorsäure vorhanden den vor dem Löthrohre durch sein Krystallisiren so charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, im Falle keine Phosphorsäure vorhanden, erhält man kein Präcipitat, denn wenn auch noch Kieselerde in der Auflösung befindlich, so wird das Bleioxyd dadurch nicht gefällt. Es versteht sich dass das angewendete Kali und Wasserglas frei von Phosphorsäure sein müssen.

---

*) Dies. Journ. XLVII, H. 1 u. 2 S. 2.

Ich habe auf diese Weise den hier besprochenen wie den früher analysirten Hydrargillit frei von Phosphorsäure gefunden.

LXVI.

Ueber den Aräoxen, ein neues Blei-Zink-Vanadat.

Von

Fr. v. Kobell.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Herrn Prof. Döbner in Aschaffenburg ein Bleierz, welches bisher für chromsaures Bleioxyd angesehen worden war und von welchem derselbe eine nähere Untersuchung angestellt wünschte. Ich habe diese unternommen und das fragliche Mineral hat sich als eine Verbindung von Vanadinsäure, Bleioxyd und Zinkoxyd mit etwas Arseniksäure und einer Spur von Phosphorsäure herausgestellt. Der nicht unbeträchtliche Gehalt an Zinkoxyd unterscheidet diese Verbindung von ähnlichen und da die physikalische Beschaffenheit die Reinheit und Homogenität der Substanz hinlänglich beurkundet, so ist kein Zweifel, dass das Mineral eine eigenthümliche Species bilde, für welche ich den Namen *Aräoxen* von ἀραιός (*rarus*, selten und ξένος, Gast) in Vorschlag bringe.

Der Aräoxen findet sich zu Dahn in der Rheinpfalz, er kommt auf Spalten und Klüften eines Ganges in Sandstein vor, zuweilen in Begleitung von Pyromorphit.

Er bildet traubige krystallinische Massen, welche auf dem Bruche Spuren von strahliger Struktur zeigen. Die Farbe ist roth, dunkler als beim Crocoisit und etwas mit braun gemischt, der Strich ist blass gelblich, nicht das hohe Orange, wie es der Crocoisit zeigt, er ist durchscheinend, die Härte = 3. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht und mit einigem Schäumen, entwickelt Arsenikgeruch und giebt Bleikugeln. Mit Soda erhält man mehr Blei und eine strengflüssige Masse, welche nicht hepatisch reagirt und mit Borax zusammengeschmolzen im *Reduktions*feuer ein schönes grünes Glas giebt, welches im Oxy-

dationsfeuer allmählich lichte olivengrün, dann klar gelb wird und beim Erkalten sich bis auf eine schwach grünliche Tinte bleicht.

Mit concentrirter Salzsäure wird das Pulver in der Wärme leicht zersetzt, die Flüssigkeit hat bei der ersten Einwirkung eine gelbe Farbe, welche dann bräunlich wird und unter Chlorentwickelung sich in smaragdgrün verändert. Setzt man Weingeist zu und kocht die Flüssigkeit noch ein wenig und giesst die Auflösung dann vom ausgeschiedenen Chlorblei ab, so hat sie noch eine grüne Farbe, concentrirt man sie aber durch Eindampfen und verdünnt dann mit Wasser, so nimmt sie eine schöne himmelblaue Farbe an. Es ist dieses Verhalten sehr charakteristisch für dergleichen Vanadin-Verbindungen und ebenso verhält sich das braune Vanadinbleierz aus Siberien und das von Leadhills. In ähnlicher Weise behandelt bleibt dagegen die Auflösung des Crocoisits immer smaragdgrün.

Schmilzt man im Platinlöffel ein Gemenge von pulverisirtem Crocoisit und Salpeter zusammen, so erhält der Fluss eine schwefelgelbe Farbe. Bringt man den Löffel mit dem Flusse in ein Gläschen mit etwas Wasser, so erhält dieses sogleich eine gelbe Farbe und die Auflösung giebt mit Silberauflösung ein schön rothes Präcipitat.

Verfährt man ebenso mit Aräoxen oder mit Vanadinbleierz, so ist der Fluss nur sehr wenig gefärbt, und ertheilt dem Wasser keine Farbe. Mit Silberauflösung bekommt man ein schwach gelbliches Präcipitat. Setzt man den Flüssigkeiten mit den Niederschlägen etwas Schwefelsäure zu, so erscheint der Farbenunterschied der Chrom- und Vanadin-Verbindungen noch deutlicher. Die geringe Menge Material, welche mir zu Gebote stand, erlaubte nicht, eine vollständige Analyse durchzuführen, ich beschränkte mich daher auf die Ausmittelung der wesentlichsten Mischungstheile.

Das Probepulver wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt und dann die verdünnte Auflösung sammt dem sich ausscheidenden Chlorblei in einem Cylinderglas mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt (a). Der Niederschlag, welcher eine kirschrothe Farbe hatte, gemengt mit Schwefelarsenik wurde mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt und das nun schwarz gewordene Schwefelblei aufs Filtrum gebracht und weiter untersucht. In

der Auflösung brachte Salzsäure ein geringes Präcipitat von Schwefelarsenik hervor.

Die Flüssigkeit (a) wurde eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelarsenik ausschied und die Flüssigkeit eine blaue Farbe annahm. Sie wurde nun mit kohlensaurem Baryt versetzt, wobei das Vanadinoxyd als ein feiner lichte bräunlichgrauer Niederschlag gefällt wurde (b). Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigte sich vollkommen farblos und gab mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in Ueberschuss ein grünlichgraues Präcipitat (c). Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Phosphorsäure untersucht, gab aber nur eine schwache Spur davon an.

Der Niederschlag (b) löste sich in concentrirter Salzsäure mit schöner blaugrüner Farbe auf. Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit starkem Alkohol versetzt und das krystallinische Präcipitat von Chlorbaryum damit ausgewaschen. Die Flüssigkeit hatte eine schöne grasgrüne Farbe, färbte sich beim Abdampfen bläulich und wieder mit Wasser verdünnt schön himmelblau. Sie wurden mit etwas Schwefelsäure versetzt, um allen Baryt zu entfernen und dann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in einer geschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln digerirt. Die Flüssigkeit nahm eine schöne dunkelrothe Farbe an und es zeigte sich ein braunes Präcipitat. Da eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak angewendet worden war, so hielt ich den braunen Niederschlag anfangs nicht für Schwefelvanadin oder von Vanadin herrührend, allein es zeigte sich, dass es doch so war, denn auf ein Filtrum gebracht und wieder mit Salzsäure aufgelöst kam beim Verdünnen der Lösung die himmelblaue Farbe wieder zum Vorschein und eine zweite Fällung mit hydrothionsaurem Ammoniak gab wieder die rothe Flüssigkeit mit einem ähnlichen braunen Niederschlag, welcher nach wiederholter ähnlicher Behandlung sich endlich vollkommen in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöste. Bemerkenswerth ist, dass dieser braune Niederschlag, ohne vorher mit Salzsäure behandelt worden zu sein, bei neuem Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine Auflöslichkeit zeigte, aber jedesmal die Flüssigkeit schön burgunderroth sich färbte, wenn der Niederschlag mit Salzsäure behandelt worden war. Es dürfte vielleicht durch das hydrothionsaure Ammoniak einiges

Vanadin nicht als Schwefelvanadin, sondern als Vanadinoxyd gefällt werden, und daraus die Erscheinung sich erklären. Die sämmtlichen rothen Auflösungen wurden mit Salzsäure angesäuert, das Schwefelvanadin aufs Filtrum gebracht und getrocknet und dann in einer Platinschale erhitzt. Nach dem Abbrennen des Schwefels begann die Masse zu schmelzen und erstarrte zu einer deutlich strahligen krystallinischen Masse von graulicher Farbe. Die Substanz löste sich in concentrirter Salzsäure leicht zur grünen Flüssigkeit auf, die Auflösung gab mit Kaliumeisencyanür einen schön grünen Niederschlag, aus der mit Kali hergestellten Verbindung fällte ein Stück Salmiak das krystallinische vanadinsaure Ammoniak u. s. w. Auffallend war mir, dass die salzsaure Auflösung dieser Vanadinsäure durch Kochen mit Weingeist u. s. w. nicht mehr die himmelblaue Farbe annahm, welche bei der ersten Auflösung des Minerals und bei der Auflösung der Niederschläge durch hydrothionsaures Ammoniak während der Analyse stets zum Vorschein kam.

Der Niederschlag (c) nahm beim Auswaschen ein etwas ins Violette ziehende Farbe an, wurde in Salzsäure aufgelöst, mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, wobei etwas Eisenoxyd niederfiel und die ammoniakalische Auflösung wieder mit hydrothionsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag hatte eine blass röthliche Farbe und verhielt sich vor dem Löthrohr wie Schwefelzink, für welches unter andern charakteristisch ist, dass es von Boraxglas fast nicht aufgelöst wird; natürlich wurde es auch mit Kobaltauflösung geprüft. Es wurde noch einmal in Salzsäure aufgelöst, mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt und geglüht. Bei dieser Gelegenheit mache ich aufmerksam, dass bei Anwendung des kohlensauren Baryts zur Scheidung ein so erhaltenes Zinkoxyd leicht etwas kohlensauren Kalk enthalten kann, wenn nämlich, wie es oft der Fall ist, der Baryt etwas Kalk und das hydrothionsaure Ammoniak etwas kohlensaures Ammoniak enthält. Man hat daher ganz frisch bereitetes hydrothionsaures Ammoniak anzuwenden.

Das Mineral enthält keine Schwefelsäure, kein Fluor und nur eine Spur von Chlor. Mit einer Probe von 14 Gran bestimmte ich in der angegebenen Weise den Gehalt an Bleioxyd und Zinkoxyd quantitativ und fand 48,7 p. C. Bleioxyd und 16,32 p. C. Zinkoxyd. Von den bis jetzt untersuchten Vanadinbleier-

zen wird nur eins als zinkhaltig angegeben, welches Damour analysirt hat. Sein Zinkoxyd-Gehalt beträgt aber nur 6,34 p.C.

LXVII.
Ueber den Nephelinfels des Löbauer Berges.

Von
Dr. *Heidepriem* in Berlin.

Die gemengten Gebirgsarten sind bis jetzt so wenig zum Gegenstand einer chemischen Untersuchung gemacht worden, dass ich mich veranlasst fühlte ein derartiges Gestein, den Löbauer Nephelinfels, der chemischen Analyse zu unterwerfen. Der Güte des Herrn Professor G. Rose verdanke ich die zur Untersuchung nöthigen Stücke des Gesteines, und Herr Professor H. Rose war so freundlich mir zu gestatten einen Theil der Arbeit in seinem Laboratorio auszuführen.

Das in Rede stehende Gestein, von Herrn Gumprecht, der es zuerst beschrieben*), Nephelin-Dolerit genannt, tritt von verschiedener mineralogischer Beschaffenheit auf; seine Structur geht aus dem Feinkörnigen in das Grobkörnige über, und besonders wenn das Letztere stattfindet, lassen sich die Gemengtheile, aus denen es besteht, deutlich erkennen Es sind diess im Wesentlichen Nephelin und Augit; Magneteisen, Olivin und Apatit erscheinen mehr als untergeordnete Bestandtheile. Der Olivin kann besonders in denjenigen Stücken deutlich erkannt werden, die dem Einfluss der Atmosphärilien ausgesetzt gewesen sind, in denen er nämlich durch einen mehr oder weniger vorgeschrittenen Zersetzungsprozess mit einem Ueberzug von Eisenoxydhydrat bedeckt ist, und dadurch von dem Nephelin, mit dem er äusserlich Aehnlichkeit hat, unterschieden werden kann**).

---

*) Pogg. Ann. XXXXII, 174.

**) Wer sich über die nephelinhaltigen Gesteine, welche in Deutschland bis jetzt aufgefunden sind, näher unterrichten will, den verweise ich auf die ausführlichere Arbeit von G. Rose: Ueber das Vorkommen des Nephelinfels an mehreren Punkten in Deutschland. Archiv für Mineralogie, Geognosie etc. von Karsten und v. Dechen XIV, 261.

Zu der vorliegenden Untersuchung wurde ein Stück des Gesteines gewählt, in dem die einzelnen Gemengtheile möglichst gleichmässig vertheilt erschienen, und das ein frisches Ansehen hatte.

Das schon von Anderen bei der Untersuchung gemengter Gebirgsarten betretene Verfahren, erst die durch Säuren aufschliessbaren Gemengtheile auszuziehen, und den Rückstand dann mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, schien mir auch bei der vorliegenden Untersuchung das passendste zu sein. Hierbei war es aber von Wichtigkeit, das Verhalten der angewandten Säure gegen die einzelnen Bestandtheile des Gesteines zu kennen, und die zu diesem Zwecke angestellten Versuche belehrten mich, dass durch heisse Salpetersäure nur Nephelin, Apatit und Olivin vollständig aufgeschlossen und gelöst wurden. Vom Augit konnten dadurch nur geringe Mengen in Lösung gebracht werden. Was das Magneteisen betrifft, so kann ich der bis jetzt gültigen Behauptung, dass dasselbe in Salpetersäure unlöslich sei, nicht beipflichten; geringe Mengen desselben wurden durch heisse, ja selbst durch kalte Salpetersäure aufgelöst. Gegen heisse Salzsäure verhielten sich Nephelin, Olivin und Apatit eben so wie gegen heisse Salpetersäure; aber auch das Magneteisen löste sich nach einiger Zeit gänzlich darin auf, während der Augit nur eine theilweise Aufschliessung erfuhr.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob diese partielle Zersetzung des Augites durch die eine oder andere Säure der Art ist, dass der aufgeschlossene Theil dasselbe relative Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile zeigt, wie es sich im Mineral seiner ursprünglichen Zusammensetzung nach vorfindet. Eine gewogene Menge des gut geschlämmten Diopsides vom Zillerthal wurde zu dem Behufe drei Tage hindurch der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt, und die Operation täglich mehrere Stunden durch Erwärmen über einem Wasserbade und Ersetzen der verflüchtigten Säuremenge unterstützt. Die ausgeschiedene Kieselsäure verwandelte ich hierauf durch Eindampfen des Ganzen zur Trockniss in die unlösliche Modifikation, behandelte die Masse mit angesäuertem Wasser, und trennte dadurch die Basen des zersetzten Diopsides von der Kieselsäure desselben und von dem noch unzersetzten Mineral, fällte aus der Lösung Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, und schied in dem in Salzsäure aufgelösten Niederschlage durch Kali

die Thonerde, die in Lösung blieb, von dem Eisenoxyd und kleinen Mengen Kalk- und Talkerde, welche beim ursprünglichen Niederschlagen mit Ammoniak ebenfalls gefallen waren. Die Thonerde wurde aus der mit Salzsäure sauer gemachten kalischen Lösung vermittelst kohlensauren Ammoniaks als Hydrat niedergeschlagen. Den der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag löste ich in Salzsäure, versetzte die Lösung mit so viel Ammoniak, dass ein geringer Theil des Eisenoxyds gefällt wurde, der grösste aber noch gelöst blieb. Durch bernsteinsaures Ammoniak wurde dann auch dieser noch gefällt, das Filtrat aber zu der von dem ursprünglichen Ammoniakniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit gefügt. Aus dieser fällte ich, nachdem ich mich überzeugt, dass nur Spuren von Mangan vorhanden waren, die Kalkerde durch oxalsaures Kali und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Die Kieselsäure des durch die Säure aufgeschlossenen Theiles des Diopsides, welche bei dem noch unzersetzten Mineral sich befand, wurde von dem Letzteren durch wiederholte Behandlung des ganzen Rückstandes mit kohlensaurer Natronlösung getrennt.

Die erhaltenen Resultate sind diese: 2,1005 Grm. Diopsid gaben nach der Behandlung mit Salzsäure einen Rückstand von 1,9885 Grm., der nach dem Ausziehen der freien Kieselsäure 1,8645 Grm. wog. Durch die angegebene Behandlung waren mithin 11,23 p. C. des Minerals aufgeschlossen worden. Die übrigen Zahlenwerthe ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Kieselsäure	0,124	52,54
Kalkerde	0,006	25,42
Talkerde	0,0414	17,54
Eisenoxydul	0,0054	2,29
Manganoxyd	Spuren	
Thonerde	0,001	0,42
		98,21.

Wackenroder*) fand diesen Diopsid vom Zillerthal wie folgt zusammengesetzt:

*) Kastner's Archiv XIII, 84. Daselbst ist fälschlicher Weise Fassa-Thal anstatt Zillerthal als Fundort bezeichnet; ein Irrthum, der auch in manche Lehrbücher übergegangen ist.

Kieselsäure	54,154
Kalkerde	24,740
Talkerde	18,222
Eisenoxydul	2,504
Manganoxyd	0,183
Thonerde	0,198
	100,001.

Vergleicht man diese Werthe mit den obigen von mir erhaltenen, so ist die nahe Uebereinstimmung derselben nicht zu verkennen; die vorhandenen Differenzen können zum Theil darin ihre Erklärung finden, dass bei der Analyse so kleiner Mengen nicht ganz richtige Resultate beansprucht werden können. Wenn auch nicht aus dieser Untersuchung der Schluss gezogen werden soll, dass der aufgeschlossene Theil eines durch Säuren nur wenig zersetzbaren Silikats stets genau dieselbe Zusammensetzung habe, wie das Silikat selbst, so scheint doch aus derselben hervorzugehen, dass man bei der Untersuchung von gemengten Gebirgsarten, deren einer Gemengtheil augitischer Natur ist, annehmen kann, der durch die Säure aufgeschlossene Antheil des Letzteren besitze dasselbe relative Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile, wie der noch unaufgeschlossene.

Eine Bemerkung, der ich mich bei diesen Betrachtungen nicht enthalten kann, ist die, dass es wohl kein kieseliges Fossil geben möchte, welches der Einwirkung einer starken Säure ganz widersteht; in diesem Falle würde man die Silikate, in Betreff des Verhaltens der Säuren gegen dieselben, besser in durch Säuren leicht oder schwer aufschliessbare klassificiren.

Die Untersuchung des Löbauer Gesteines führte ich nach diesen Vorversuchen in folgender Weise aus.

Das geschlämmte und bei 100° C. getrocknete Pulver des Nephelinfels wurde mit mässig verdünnter Salpetersäure übergossen, und die Einwirkung der Säure einige Zeit durch Anwendung eines Wasserbades unterstützt. Hierdurch wurden dem Gesteine Nephelin, Olivin und Apatit vollständig, Augit und Magneteisen dagegen nur in kleinen Mengen entzogen. Nach Verlauf eines Tages dampfte ich das Ganze zur Trockniss, und zog mit Wasser die durch die Salpetersäure in Lösung gekommenen Bestandtheile aus, welche folgendermassen getrennt und quantitativ bestimmt wurden. Durch Uebersättigung mit Ammoniak fällte ich das Eisenoxyd und die Thonerde, zum Theil als Hydrat, zum Theil in Verbindung mit der vorhandenen Phosphorsäure, und bediente

ich einmal eine gewogene Menge des feingepul- C. getrockneten Minerals; das anderemal be- n Wassergehalt direkt, indem ich das bei der Temperatur getrocknete Mineralpulver in ein Ver- ohr, wie es bei organischen Analysen gebräuchlich ist, welches ein vorher gewogener Chlorcalcium-Apparat ge- r, brachte, und es darin längere Zeit unter Hinüberleiten langsamen Stromes trockner Luft glühte. Das Mehrgewicht Chlorcalciumrohrs gab mir die in der angewandten Menge es Gesteines enthaltenen Wassermenge an.

Zur Ermittelung des Chlorgehaltes wurde eine gewogene Quantität des Minerals in einem mittelst eines eingeriebenen Stöpsels gut verschliessbaren Glase mit verdünnter kalter Salpetersäure übergossen, und, nachdem der Verschluss hergestellt war, einige Zeit in einem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und in dem Fitrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Die Menge des Fluors berechnete ich aus der von G. Rose für den Apatit aufgestellten Formel $Ca\left\{\begin{matrix}F\\Cl\end{matrix}\right. + 3\ \dot{C}a^3\dddot{P}$. Qualitativ war vorher die Gegenwart des Fluors im Gestein nachgewiesen.

Nachstehend folgen unter I. die Resultate der Untersuchung des durch Salpetersäure, unter II. des durch Salzsäure Ausgezogenen, und unter III. des mit kohlensaurem Natron geschmolzenen in Salpeter- und Salzsäure unlöslichen Theiles des Nephelinfels. Das Gewicht des zur Analyse verwandten geschlämmten und bei 100° C. getrockneten Gesteines betrug 5,725 Grm.

I. 1,043 Kieselsäure, 0,2315 Eisenoxyd, 0,668 Thonerde, 0,212 Kalkerde (aus 0,3785 kohlensaurem Kalk), 0,0945 Phosphorsäure (aus 0,149 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,062 Talkerde (aus 0,1695 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,0015 Chlor (aus 0,006 Chlorsilber) und 0,0075 Fluor. 0,0973 Kali (aus 0,504 Kalium-Platinchlorid), 0,251 Natron (0,755 schwefelsaure Alkalien). 3,681 des bei 100° C. getrockneten Minerals verloren durch Glühen 0,192, also würden 5,725 an Wasser 0,192 enthalten. Bei der direkten Bestimmung des Wassers gaben 3,681 des trocknen Minerals 0,116 Wasser; 5,725 enthalten danach 0,196 Wasser. Durch einen besondern Versuch wurde ermittelt,

dass das aus dem Gestein durch Glühen ausgetriebene Wasser sich gegen Lackmuspapier neutral verhielt.

Kieselsäure	1,043	35,79
Thonerde	0,668	22,92
Eisenoxyd	0,2315	7,94
Kalkerde	0,200	6,86
Talkerde	0,062	2,13
Natron	0,251	8,61
Kali	0,0973	3,34
Phosphorsäure	0,0945	3,24
Chlorcalcium	0,0023	0,08
Fluorcalcium	0,0155	0,53
Manganoxyd	Spuren	
Wasser	0,196	6,73
		98,17.

II. 0,1865 Kieselsäure, 0,274 Eisenoxyd, 0,068 Kalkerde (aus 0,121 kohlensaurem Kalk), 0,032 Talkerde (aus 0,087 pyrophosphorsaurer Talkerde) und 0,021 Thonerde.

0,213 Magneteisen *).

Kieselsäure	0,1865	51,17
Kalkerde	0,068	18,65
Eisenoxydul	0,047	12,89
Talkerde	0,032	8,78
Thonerde	0,021	5,76
Manganoxydul	Spuren	
		97,25.

III. 1,125 Kieselsäure, 0,432 Kalkerde (aus 0,771 kohlensaurem Kalk), 0,299 Eisenoxydul (aus 0,332 Eisenoxyd, 0,211 Talkerde, 0,0037 Manganoxydul (aus 0,004 Manganoxydul-Oxyd) und 0,1315 Thonerde.

Kieselsäure	1,125	50,37	26,17	
Kalkerde	0,432	19,34	5,53	12,20 (Kalkerde bis Manganoxydul)
Eisenoxydul	0,299	13,39	2,97	
Talkerde	0,211	9,45	3,66	
Manganoxydul	0,0037	0,17	0,04	
Thonerde	0,1315	5,89	2,80	
		98,61.		

Die Sauerstoffmenge der Kieselsäure beträgt, wie sich aus der dritten Reihe ergiebt, ungefähr das Doppelte von der der Basen mit einem Atom Sauerstoff.

Zieht man die unter I. II. und III. aufgeführten Werthe zusammen, so ergiebt sich daraus für das ganze Gestein folgende Zusammensetzung:

*) Die Quantität des Magneteisens wurde aus dem gefundenen Eisenoxyd berechnet, nachdem von diesem das dem mitgelösten Antheile Augit *zugehörige* Eisenoxydul als Eisenoxyd abgezogen worden war.

Kieselsäure	2,3545	41,13
Thonerde	0,8205	14,33
Kalkerde	0,700	12,23
Eisenoxydul	0,412	7,20
Eisenoxyd	0,3785	6,61
Talkerde	0,305	5,33
Natron	0,251	4,38
Kali	0,0973	1,70
Phosphorsäure	0,0945	1,65
Chlorcalcium	0,0023	0,04
Fluorcalcium	0,0155	0,27
Manganoxydul	0,0037	0,06
Wasser	0,196	3,42
		98,35.

Da so complicirte Untersuchungen der Genauigkeit einer
'se immer Eintrag thun, so hielt ich es für nöthig noch
Analyse des ganzen Gesteines anzustellen, und zwar ge-
ı diess mit einem Stück von derselben Stufe, welche zu der
ren Analyse verwandt worden war. Zur Aufschliessung des
rals wählte ich frisch bereitete concentrirte Flusssäure. Mit
hinreichenden Menge von dieser wurde das geschlämmte
getrocknete Gestein vorsichtig in einer Platinschale über-
ɜn, über dem Wasserbade erhitzt, und, nachdem die Auf-
ɜssung vollständig erfolgt zu sein schien, mit concentrirter
'efelsäure versetzt, zur Trockne gebracht und gelinde ge-
. Die zurückbleibenden, mit Salzsäure befeuchteten, schwe-
uren Salze löste ich in Wasser, konnte aber eine vollstän-
Lösung nicht erlangen; selbst eine neue Quantität von Fluss-
; vermochte nicht das Ungelöste aufzuschliessen. Ich son-
desshalb dieses zur weiteren Untersuchung ab. Die ge-
n schwefelsauren Salze wurden auf die früher beschriebene
e untersucht; jener Rückstand bestand der Hauptsache nach
Titansäure. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen
mit kaltem Wasser digerirt blieb ein geringer Rückstand,
sich vor dem Löthrohr als unzersetztes Silikat erwies. Da
; Menge zu unbedeutend war, um ihn weiter zu untersuchen,
vurde er von der Gesammtmenge des zur Analyse verwand-
Gesteins in Abzug gebracht. Aus der erwähnten Lösung
; ich die Titansäure durch Ammoniak, glühte sie und be-
nte ihr Gewicht. Vor dem Löthrohre zeigte sie die sie
ıkterisirenden Reaktionen. Die Kieselsäure wurde durch
nelzen des Gesteines mit kohlensaurem Natron bestimmt;
etreff des chemisch gebundenen Wassers, der Phosphorsäure

und des Chlors liess ich die früher angestellten Untersuchungen gelten. In 4,544 Grm. des geschlämmten und bei 100° C. getrockneten Minerals waren enthalten 1,914 Kieselsäure (aus dem Verlust berechnet würde die Menge derselben 1,853 oder 41,13 p. C. betragen), 0,652 Thonerde, 0,596 Eisenoxyd, 0,591 Kalkerde (aus 1,0495 kohlensaurem Kalk; 0,0092 Kalkerde sind unten für das Chlor- und Flourcalcium in Abzug gebracht), 0,279 Talkerde (aus 0,7625 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,099 Kali (aus 0,510 Kaliumplatinchlorid), 0,197 Natron (Gesammtgewicht der Chloralkalien 0,5265), Manganoxydul 0,0083 (aus 0,012 Manganoxydul-Oxyd) und 0,0245 Titansäure.

Kieselsäure	1,914	42,12
Thonerde	0,652	14,35
Eisenoxyd	0,596	23,12
Kalkerde	0,5908	13,00
Talkerde	0,279	6,14
Natron	0,197	4,11
Kali	0,099	2,18
Phosphorsäure	0,075	1,65
Titansäure	0,0245	0,54
Chlorcalcium	0,0018	0,04
Fluorcalcium	0,012	0,27
Manganoxydul	0,0083	0,18
Wasser	0,155	3,42
		101,12.

Aus der Vergleichung der auf die eine und die andere Weise erhaltenen Werthe für die Zusammensetzung des ganzen Gesteines ergiebt sich eine Uebereinstimmung, wie sie bei derartig complicirten Untersuchungen nicht gut in höherem Grade beansprucht werden kann.

Wie ich schon angedeutet, war die frühere Untersuchung in der Absicht angestellt, um aus den gewonnenen Resultaten einen Schluss zu ziehen auf die Menge und die Natur der im Gesteine enthaltenen einzelnen Mineralien. Dem stellten sich aber nicht unbeträchtliche Hindernisse in den Weg. Zunächt und vor Allem ist die grosse Menge des gefundenen Wassers auffallend. 3,42 p. C. Wasser in einem zusammengesetzten Gestein, dessen sichtliche Gemengtheile sämmtlich wasserfrei sind (mit Ausnahme des Nephelin, dessen Wassergehalt aber nicht als wesentlich betrachtet werden kann, denn er erreicht selten 1 p. C.), sind gewiss eine sonderbare Erscheinung. Da es in der Möglichkeit lag, dass der im Gestein enthaltene Nephelin *mehr* Wasser enthielt wie die bis jetzt untersuchten, so unter-

zog ich mich der Mühe, die weisslichen Partieen des Gesteines möglichst rein abzusondern und zu untersuchen. 1,4105 Grm. dieses weissen Minerals wurden mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen und folgende Zusammensetzung ermittelt:

Kieselsäure	6,6135	43,50
Thonerde	0,456	32,33
Kalkerde	0,050	3,55
Eisenoxyd	0,020	1,42
Talkerde	0,0015	0,11
Natron	0,1993	14,13
Kali	0,071	5,03
Wasser	0,0045	0,32
		100,39.

Dass das im Gestein enthaltene weisse Mineral Nephelin sei, unterlag hiernach keinem Zweifel, doch fand sich meine Vermuthung in Betreff des Wassergehaltes nicht bestätigt. Auffallend ist die grosse Menge der gefundenen Kalkerde. Der grösste bis jetzt aufgefundene Kalkgehalt eines Nephelin*) beträgt 2,01 p. C.; eine so bedeutende Menge von Kalkerde, wie die hier gefundene, würde, wenn sie dem Nephelin zugehörte, nicht mehr als unwesentlich betrachtet werden können. Der Umstand, dass auch vielleicht der untersuchte Nephelin apatithaltig gewesen, und dadurch der grosse Kalkgehalt hervorgerufen sein konnte, veranlasste mich, das aus dem Mineral erhaltene Eisenoxyd und die Thonerde auf Gehalt an Phosphorsäure zu untersuchen, und in der That molybdänsaures Ammoniak rief in den salpetersauren Lösungen der genannten Basen den bei Gegenwart von Phosphorsäure charakteristichen gelben Niederschlag hervor.

Die Frage, welchem Bestandtheile das im Gesteine gefundene Wasser angehöre, blieb somit nach dieser Untersuchung noch immer unerledigt. Den Nephelin hatte ich aus möglichst grobkörnigen Stücken des Gesteines abgesondert. Als ich mit diesem eine Wasserbestimmung nach der früher angegebenen Methode vornahm, fand ich einen Wassergehalt von 0,52 p. C. also einen 6—7 mal geringeren wie ich ihn in der feinkörnigen Varietät angetroffen. Beide Gesteins-Varietäten zeigten ausser-

*) Scheerer's Analyse des Nephelin vom Vesuv. Rammelsberg, Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie. II. Abtheilung S. 6.

dem keine Spur von Verwitterung, in beiden hatten die einzelnen Bestandtheile, die kleinen Mengen von Olivin abgerechnet, ein ganz frisches Ansehen. Es ist allerdings bekannt, dass gewisse Substanzen das ihnen beiwohnende hygroscopische Wasser bei 100° C. schwer und erst nach längerer Zeit verlieren. Sollten vielleicht die gemengten Gebirgsarten sich ähnlich verhalten? Eine Frage, deren Erledigung gewiss von Wichtigkeit ist, wenn man bedenkt, dass aus dem gefundenen Wassergehalt oft Schlüsse auf die Natur und Entstehungsweise des Gesteines gezogen werden. Girard*) stellt z. B. als Hauptmoment für die Unterscheidung der den Laven verwandten Basalte den um vieles grösseren Wassergehalt der Letzteren auf.

Indem ich die Deutung des gefundenen Wassers in suspenso lassen muss, gehe ich zu den weiteren Betrachtungen über die Zusammensetzung des Löbauer Gesteines über. Der procentische Gehalt an Nephelin lässt sich nach der mit dem ausgeschiedenen Nephelin angestellten Untersuchung mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Das einzige Hinterniss bietet hier die Kalkerde. Nimmt man an, dass dem Nephelin selbst nur 1 p. C. von dieser angehöre, so sind in 4,544 Grm. von der Gebirgsart etwa 1,485 Grm. oder 32,61 p. C. Nephelin enthalten. Bei weitem grössere Hindernisse stellten sich indessen der Berechnung der Mengen des durch Salpetersäure mit aufgeschlossenen Augit, des Olivin und der gelösten Antheile von Magneteisen entgegen, während sich die Menge des Apatit nach der gefundenen Phosphorsäure leicht berechnen lässt. Das Gestein enthält danach 3,91 p. C. Apatit. In Betreff der genannten anderen Bestandtheile ist aber eine genaue Berechnung derselben deshalb nicht gut zulässig, weil die Menge des Eisenoxyduls in den Olivinen variabel ist, und man bei einer willkührlichen Annahme leicht dem Olivin auf Kosten der anderen Bestandtheile zu viel oder zu wenig Eisenoxydul zuschreiben könnte. Ferner weiss man nicht, in welcher Verbindung das gefundene Titan sich im Gestein befindet; obgleich man wohl annehmen kann, dass, da G. Rose in dem Nephelinfels von Meiches Titanit nachgewiesen

*) *De basaltis eorumque et vulcanorum rationibus.* (*Dissertatio inauguralis. Berolini* 1840.

hat, auch in unserem Nephelinfels das Titan von Titanit herrühren möchte. Aus dem zweiten und dritten Theile der Untersuchung geht hervor, das etwa 4 p. C. Magneteisen im Mineral enthalten sind, und dass der Augit in vorherrschender Quantität gegen den Nephelin und die anderen Bestandtheile, nämlich ungefähr zur Hälfte an der Zusammensetzung des Gesteines Theil nimmt. Somit besteht das Gestein, so weit es sich mit einiger Bestimmtheit ermitteln lässt, aus:

45,38 Augit,
32,61 Nephelin,
4,00 Magneteisen,
3,91 Apatit,
3,42 Wasser,
1,33 Titanit.

Die noch übrigen 9,35 p. C. gehören zum Theil dem durch Salpetersäure gelösten Olivin und einem durch dieselbe Säure ebenfalls aufgeschlossenen nicht näher zu bestimmenden Antheil des im Gestein überhaupt vorhandenen Augit an.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks Reaktionen auf Phosphorsäure bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von Gebirgsarten aus den verschiedensten Formationen angetroffen habe. Besonders reich an Phosphorsäure scheinen die Basalte und Dolerite zu sein; aber auch Granit, Syenit und andere Gesteine, ja selbst eine Lava von dem diessjährigen Auswurf des Vesuv enthielten diese Säure, und zwar wahrscheinlich in der Verbindung, die wir als Apatit kennen. Die bekannte Erfahrung, dass durch Verwitterung basaltischer Gesteine entstandener Boden von besonderer Fruchtbarkeit ist, möchte somit hauptsächlich ihre Erklärung in dem relativ grösseren Gehalt jener Gebirgsarten an Phosphorsäure finden.

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Nach Berzelius' Tode fortgesetzt von L. Svanberg 29. Jahrgang. 1 Heft. Unorganische Chemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung 1850.

Lehrbuch der Chemie für Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen, so wie für den Selbstunterricht von M. V. Regnault, Mitglied der Akademie der Wissenschaften. Uebersetzt von Dr. Boedeker. Erster bis dritter Theil. (Unorganische Chemie.) Mit sehr zahlreichen Holzschnitten. Berlin, Verlag von Duncker und Humblot. (Der vierte Band des Originals: *Cours elementaire de chimie pp. Paris, Langlois et Leclercq u. Victor Masson* ist bereits in zweiter Auflage erschienen. Die vierte Abtheilung wird die organische Chemie enthalten und noch in diesem Jahre vollständig erscheinen.)

Ueber den Antheil der Pharmacie an der Entwicklung der Chemie. Festrede zur Vorfeier des Geburtstages S. Maj. Maximilian II. gehalten in der öffentlichen Sitzung d. K. Akademie d. Wissenschaften am 27. Novbr. 1849 von Dr. L. A. Buchner jun. k. Prof. u. a. Mitgl. d. Akad. München, a. K. d. Akad. gdr. bei Weiss. 1849.

Lehrbuch der chemischen Metallurgie von Dr. C. F. Rammelsberg Prof. a. d. Universität u. Lehrer an d. K. Gewerbeinstitut zu Berlin. Berlin, Verlag von C. G. Lüderitz 1850. 8. 376 S.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1847. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 3. Jahrgang. Redigirt von Prof. Dr. G. Karsten. Zweite Abthl. Elektricitätslehre nud Meteorologie. Berlin. G. Reimer. 1850.

Druckfehler.

In Marchand's Abhandlung: Stickstoffgehalt der Roheisen:
Bd. XLIX, S. 361. Z. 10 v. u. l. 0,0033 statt 0,0053.
Ueber Eudiometrie:
Ibid. S. 458. Z. 10. v. o. l. so dass statt ohne dass.
S. 464. Z. 21. v. o. über der halben Höhe statt über derselben Höhe.
S. 467. Z. 6 v. u. Sauerstoffgehalt 20,921 statt 20,021.
Ueber Leuchten des Phosphors:
Bd. L. p. 2. Z. 17 v. o. l. mit Phosphor bildet, statt mit Sauerstoff bildet.
In v. Baerensprung's Abhandlung:
Ibid. S. 24 Z. 6 v. u. (Note) Wirbelbewegungen statt Winkelbewegungen.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

